



Titre: Etude du comportement rhéologique de suspensions colloïdales
Title:

Auteur: Florence Yziquel
Author:

Date: 1998

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Yziquel, F. (1998). Etude du comportement rhéologique de suspensions colloïdales [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/8894/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8894/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:**
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DU COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DE
SUSPENSIONS COLLOÏDALES

FLORENCE YZIQUEL
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE CHIMIQUE)

JUIN 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-37387-8

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉTUDE DU COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DE
SUSPENSIONS COLLOÏDALES

Présentée par YZIQUEL Florence

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. KLVANA Danilo, Ph.D., Président

M. CARREAU Pierre J., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TANGUY Philippe A., Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. GIACOMIN A. Jeffrey, Ph.D., membre

Mme LARRONDO Lidia, Ph.D., membre

À ma mère

REMERCIEMENTS

Je remercie,

Monsieur Pierre Carreau pour son encadrement et ses conseils scientifiques

Monsieur Philippe Tanguy pour sa contribution au sujet et sa disponibilité

Monsieur Michel Moan pour ses conseils pertinents et son implication dans ce projet

Madame Lydia Larrondo pour ses conseils en ce qui concerne les saucés de couchage

Messieur Jeffrey Giacomini et Danilo Klvana qui ont bien voulu juger cette thèse

PAPRICAN pour son support financier

Les étudiants et les associés de recherche, ancien et futur, du laboratoire de rhéologie, les techniciens Carol Painchaud et Gino Robin ainsi que tout le département de génie chimique.

RÉSUMÉ

Les suspensions colloïdales ont un comportement rhéologique particulièrement complexe. Les particules interagissent entre elles avec des forces dont l'amplitude et la nature dépendent du milieu environnant. Lorsque ces forces sont suffisamment importantes, il se crée une structure plus ou moins organisée qui peut être cassée, déformée ou réarrangée sous l'action d'un cisaillement. La rhéologie des suspensions dépend donc grandement de l'évolution de la structure durant l'écoulement. Peu de modèles sont proposés dans la littérature pour décrire le comportement thixotrope de ces suspensions. L'objectif principal de ce travail a été de proposer un modèle rhéologique permettant de décrire le comportement de ce type de suspensions en tenant compte de l'évolution de la structure. Afin de mieux comprendre le comportement rhéologique de ces systèmes, deux suspensions de particules colloïdales très distinctes ont été étudiées.

Le premier système est une suspension "modèle" de fumée de silice. Ces particules, de quelques nanomètres de diamètre, interagissent entre elles par des pontages hydrogènes entre les groupements silanols qui se trouvent sur leur surface formant ainsi un réseau et ceci même à faible fraction massique. Les propriétés rhéologiques des particules suspendues dans deux milieux différents, polaire et non polaire, ont été étudiées en fonction, non seulement, de la taille et de la concentration mais également en fonction du traitement de surface des particules. Le comportement rhéologique, mesuré à faible amplitude de déformation en oscillation, s'est révélé être fortement non linéaire. Ces propriétés viscoélastiques non linéaires ont été interprétées en fonction de l'énergie dissipée et attribuées à la destruction du réseau. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux prédictions des modèles de Coussot et d'Oldroyd modifié. Ces deux modèles ne permettent qu'une description qualitative du comportement rhéologique des suspensions de fumée de silice dans le milieu non polaire.

Le second système étudié est une sauce de couchage du papier. Cette suspension concentrée est composée principalement de particules de kaolin stabilisées stériquement avec des polymères hydrosolubles adsorbés sur leur surface. La viscosité aussi bien en régime permanent que transitoire et les propriétés dynamiques ont été étudiées en fonction de la concentration pour deux polymères hydrosolubles de nature très différente. Il a été montré que les propriétés rhéologiques sont contrôlées par l'évolution de la structure sous cisaillement. Le comportement de sauces de couchage en oscillation s'est révélé être très similaire à celui des suspensions de fumée de silice et a également été interprété en terme d'énergie dissipée. Un modèle structural a été proposé pour comprendre le comportement rhéologique de ces sauces de couchage. La viscoélasticité non linéaire a été attribuée au déplacement des particules de leur position d'équilibre.

Un modèle basé sur la théorie des réseaux a été proposé pour décrire le comportement rhéologique de ces deux suspensions colloïdales. Le modèle proposé est constitué d'un modèle de Jeffreys convecté couplé avec une équation cinétique décrivant l'évolution de la structure sous cisaillement. Trois équations cinétiques ont été proposées. La première dépend du second invariant du tenseur des taux de déformation, la seconde du premier invariant du tenseur des contraintes et la dernière de l'énergie dissipée. Ces équations cinétiques couplées au modèle de Jeffreys permettent de décrire relativement bien le comportement viscoélastique non linéaire des suspensions de fumée de silice et des sauces de couchages. L'influence de la fréquence, lors des mesures en oscillation, dans le domaine non linéaire s'est révélée être un test critique pour déterminer la validité des modèles proposés. Contrairement aux polymères homogènes, la déformation critique décroît avec la fréquence. Le modèle dépendant du premier invariant du tenseur des contraintes n'est donc pas approprié pour décrire le comportement des suspensions. Il a été montré que l'équation dépendante de l'énergie dissipée est le modèle le plus adapté, malgré qu'elle ne soit pas capable de décrire les différents comportements dynamiques étudiés avec les mêmes paramètres.

ABSTRACT

Colloidal suspensions exhibit complex rheological behavior. The particles interact between themselves with forces of which the nature and magnitude depend on the surrounding medium. When the forces are strong enough, this organized structure which can be broken down, distorted or rearranged under shear flow. Hence, the suspension rheology depends greatly on the structure evolution during the flow. The main objective of this work was to propose a rheological model to describe the suspension behavior taking the structure evolution into account. To understand the rheological behavior of these systems, two different suspensions have been studied.

The first system is a "model" suspension of fumed silica particles. These colloidal particles interact between themselves through hydrogen bonds with silanol groups on their surface inducing a network formation even at small mass fraction. The rheological properties of particles in suspension in polar and nonpolar media were studied as functions of size, concentration and surface treatment of particles. The rheological behavior, for small strain amplitude oscillatory flow, is strongly nonlinear. These nonlinear viscoelastic properties have been interpreted in terms of dissipated energy and attributed to the network breakdown. The experimental data have been compared with Coussot and Oldroyd modified models predictions. These two models only describe qualitatively the rheological behavior of fumed silica suspensions in nonpolar media.

The second system studied here is a coating color. This concentrated suspension is mainly composed by kaolin particles sterically stabilized by water-soluble polymer adsorbed on their surface. The steady shear viscosity and the dynamic properties have been studied as a function of polymer concentration for two different water-soluble polymers. It was shown that the rheological properties are controlled by the structure evolution under shear flow. A structural model has been proposed to describe the rheological behavior of coating colors.

The nonlinear viscoelasticity was attributed to the motion of the equilibrium particle position.

A model based on the network theory has been proposed to describe the rheological behavior of both suspensions. The proposed model is based on a modified upper convected Jeffreys model coupled with a kinetic equation describing the structure evolution under flow. Three kinetic equations have been examined. The first one depends on the second invariant of the rate-of-strain tensor, the second, on the first invariant of the stress tensor and the last one, on the rate of dissipated energy. These kinetic equations coupled with Jeffreys model describe fairly well the non linear viscoelastic behavior of the fumed silica suspensions and the coating colors. The effect of frequency, in the nonlinear domain, is a critical test to assess the proposed model validity. Contrary to homogeneous polymers, the critical strain decreases with increasing frequency. Therefore, the stress-dependent model is inappropriate for predicting the rheological behavior of suspensions. The energy-dependent model seems be the best adapted. Nevertheless, this model, as the two others, cannot predict the different dynamic properties measured here with the same parameter values.

TABLE DES MATIÈRES

DEDICACE	iv
REMERCIEMENT	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES FIGURES	xv
LISTES DES SYMBOLES	xix
CHAPITRE 1: CONCEPTS ET REVUE DE LA LITTÉRATURE	1
1 Rhéologie des suspensions concentrées	2
1.1 Suspensions diluées et semi-diluées	2
1.1.1 Suspensions de sphères dures	2
1.1.2 Suspensions de particules interactives	4
1.2 Modélisation du comportement rhéologique des suspensions complexes	5
1.2.1 Viscoélasticité non linéaire	6
1.2.2 Modélisation du comportement viscoélastique des fluides à seuil	8
1.2.3 Modèles structuraux et thixotropes	10

1.2.4 Analyse fractale et lois d'échelle	16
1.2.5 Conclusion	19
2 Fumée de silice	20
2.1 Caractéristiques physico-chimiques	21
2.2 Propriétés rhéologiques	23
3 Sauces de couchage du papier	26
3.2 Interactions	27
3.2.1 Le kaolin	28
3.2.2 Liant et co-liant	28
3.2.2.1 Le latex	29
3.2.2.2 La carboxyméthyle cellulose (CMC)	29
3.2.2.3 Le polyvinyle alcool (PVA)	30
3.3 Propriétés rhéologiques caractéristiques des sauces de couchage	30
3.3.1 La fraction totale de solide	31
3.3.2 Le latex	32
3.3.3 Le polymère hydrosolubles	32
3.3.4 Induction de structure lors de l'écoulement	32
3.3.5 Conclusion	33
4 Objectifs	34
CHAPITRE 2: SYNTHÈSE DES ARTICLES	36
CHAPITRE 3: NONLINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOR OF FUMED SILICA SUSPENSIONS	41
1 Abstract	42
2 Introduction	43
3 Dissipated energy	47
4 Experimental	49
5 Results and discussion	52

5.1 Nonlinear behavior	52
5.2 Suspending fluid effect	61
5.3 Effect of solids concentration	62
6 Conclusion	68
7 References	70

CHAPITRE 4: NONLINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOR OF PAPER COATING

COLORS	72
1 Abstract	73
2 Introduction	74
3 Experimental	75
3.1 Materials	75
3.2 Component interactions	77
4 Results	81
4.1 Structure evolution and reference state	81
4.2 Viscosity measurements	84
4.3 Non linear viscoelastic behavior	87
4.4 Effects of polymer concentration on the linear and non linear viscoelastic behavior	89
4.5 Stress growth experiments	95
5 Discussion	98
6 Conclusion	101
7 References	103

CHAPITRE 5: RHEOLOGICAL MODELING OF CONCENTRATED COLLOIDAL

SUSPENSIONS	105
1 Abstract	106
2 Introduction	107

3 Structure-dependent model	113
4 Analysis	116
5 Experimental	124
6 Results and discussion	125
6.1 Coating color suspensions	126
6.2 Fumed silica suspensions	132
7 Concluding remarks	139
8 References	141
 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	 143
 REFERENCES	 145

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Dimensions fractales en fonction des interactions interparticulaires d'après Rouw et de Kruif (1989).	18
Tableau 3.1: Elastic modulus at the plateau and the critical strain for the A200 and R974 suspensions.	64
Tableau 3.2: Parameters of Coussot et al. and modified Oldroyd models used to predict the rheological behavior.	64
Tableau 4.1: Particle size distribution, surface area and aspect ratio of the calcined and delaminated kaolin clay particles (data supplied by ECC International).	76
Tableau 4.2: Intrinsic viscosity, molecular weight and radius of gyration of the PAA, CMC and PVA measured at $I=0.08$ mol/L.	81
Tableau 4.3: Parameters of the viscosity model, elastic moduli and critical strain amplitude obtained for the different coating colors.	87
Tableau 5.1: Parameters of proposed models used to predict the rheological behavior of coating colors in steady state experiments.	127
Tableau 5.2: Parameters of proposed models used to predict the rheological behavior of coating colors in oscillatory shear experiments.	130
Tableau 5.3: Parameters of the three models used to predict the rheological behavior of the coating colors (0.1 pph PVA) in the start-up experiments.	132
Tableau 5.4: Parameters of proposed models used to predict the complex properties of fumed silica suspensions.	134

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Signaux réduits de la contrainte imposée et de la déformation en fonction du temps à 1Hz et 860 Pa pour une suspension de fumée de silice dans de l'huile de paraffine à 8.2 % en masse.	7
Figure 1.2: Interactions entre particules de fumée de silice via pontage hydrogène	22
Figure 1.3: Photographie par microscopie électronique à transmission de particules de fumée de silice A200	22
Figure 3.1: Comparison between the stress response of experimental data of A200 suspensions at mass 8.2 % calculated from the modified Oldroyd model ($\gamma_o = 0.07$, $\gamma^o = 0.032$, $n = 0$, $m/G = 0.5$ s and $\omega = 2\pi$ rad/s).	47
Figure 3.2: Variation of the elastic and loss moduli with strain amplitude for 8.2 mass % suspensions of A200, A300 and R974 in paraffin oil ($\omega = 6.28$ rad/s).	54
Figure 3.3 : Variation of the elastic and loss moduli with frequency for 8.2 mass % suspensions of A200 and R974 in paraffin oil.	54
Figure 3.4 : Lissajous figures for different strain amplitudes for 8.2 mass % suspensions of A200 and R974 in paraffin oil ($\omega = 6.28$ rad/s). Comparison between the signal observed with a imposed strain rheometer (○), a stress imposed rheometer (●) and the Coussot et al (—) and the modified Oldroyd (- -) model predictions; a) A200, $\gamma^o = 0.01$; b) A200, $\gamma^o = 0.04$; c) A200, $\gamma^o = 0.07$ and d) R974, $\gamma^o = 0.02$	56
Figure 3.5 : Variation of the dissipated energy per unit volume with strain amplitude for 8.2 mass % suspensions of A200, A300 and R974 in paraffin oil ($\omega = 6.28$ rad/s).	58
Figure 3.6 : Dynamic moduli and dissipated energy for the 8.2 mass % suspension of A200 in paraffin oil for up and down strain sweeps with three different maximal strain amplitudes: (○, □) $\gamma_{max}^o = 0.10$; (●, ■) $\gamma_{max}^o = 0.05$; (◐, ◑) $\gamma_{max}^o = 0.01$ and (—) linear regression; a) variation of the elastic and loss moduli; b) variation of the dissipated	

energy.	60
Figure 3.7 : Variation of the elastic and viscous moduli with frequency for 8.2 mass % suspensions of A200 and R974 in PPG.	61
Figure 3.8 : Variation of the reduced elastic and loss moduli with reduced strain amplitude for A200 suspensions in paraffin oil at different mass fractions ($\omega = 6.28$ rad/s).....	63
Figure 3.9 : Variation of the reduced elastic and loss moduli with reduced strain amplitude for R974 suspensions in paraffin oil at different mass fractions ($\omega = 6.28$ rad/s).....	63
Figure 3.10 : Dependence of the elastic modulus at the plateau and the critical strain on the volume fraction for A200 and R974 suspensions in paraffin oil; a) elastic modulus; b) critical strain.	66
Figure 3.11: Variation of the dissipated energy with strain amplitude for A200 and R974 suspensions in paraffin oil at different mass fractions ($\omega = 6.28$ rad/s); a) A200; b) R974.	67
Figure 4.1: Schematic representation of domains composed of kaolin clay particles with adsorbed polymer chains. The possible unadsorbed polymer chains are not represented.	79
Figure 4.2: Variation with time of the elastic modulus at small strain amplitude ($\gamma = 0.001$) for coating colors containing different concentrations of CMC and PVA; a) CMC; b) PVA.	83
Figure 4.3: Influence of the rest time on the transient viscosity for a coating color containing 0.10 pph PVA ($= 0.01$ s ⁻¹).	84
Figure 4.4: Steady shear viscosity versus shear rate for coating colors at different CMC and PVA concentrations and model predictions; a) CMC; b) PVA.	86
Figure 4.5: Elastic and viscous moduli versus the strain amplitude at 1 Hz for coating colors containing no water-soluble polymer.	88
Figure 4.6: Elastic and viscous moduli versus the frequency for coating colors containing no water-soluble polymer and CMC and PVA at different concentrations; black symbol represent G' and open symbol G''; a) CMC; b) PVA.	90
Figure 4.7: Variation of the reduced elastic and viscous moduli with reduced strain	

- amplitude for coating colors containing different CMC and PVA concentrations; a) CMC; b) PVA. 91
- Figure 4.8: Dependence of the elastic modulus at the plateau and of the critical strain amplitude on the polymer concentration for coating colors containing CMC and PVA; a) Elastic modulus; b) Critical strain. 92
- Figure 4.9: Variation of the dissipated energy with strain amplitude for coating colors containing different concentrations of CMC and PVA; a) CMC; b) PVA. 94
- Figure 4.10: Variation of the reduced viscosity with strain at a shear rate of 0.01 s^{-1} for coating colors containing different polymer concentrations; a) CMC; b) PVA. . 96
- Figure 4.11: Variation of the reduced viscosity with strain for three shear rates; a) 0.5 pph CMC; 0.1 pph PVA. 97
- Figure 5.1: Steady shear viscosity and first normal stress coefficient as function of the dimensionless shear rate predicted by the model ($n = 0.1$, $G_o + G_\infty = 1$, $G_o/(G_o + G_\infty) = 0.9$, $\eta_\infty = 0.01 \text{ Pa.s}$). 119
- Figure 5.2: Elastic and loss moduli vs. dimensionless frequency predicted by the three proposed models for different high shear viscosity values ($n = 0.1$, $G_o/(G_o + G_\infty) = 0.9$, $k_2/k_1 = 1$). 121
- Figure 5.3: Stress growth and relaxation as function of dimensionless time predicted by the proposed model with the three kinetic equations at various shear rate; (—) 0.001 s^{-1} ; (---) 0.1 s^{-1} ; (.....) 1 s^{-1} ; ($n = 0.1$, $G_o + G_\infty = 1 \text{ Pa}$, $G_o/(G_o + G_\infty) = 0.9$, $\eta_\infty = 0 \text{ Pa.s}$, $k_1 = 10$); a) Rate-dependent model; b) Stress-dependent model; c) Energy dependent model. 123
- Figure 5.4: Steady shear viscosity as function of shear rate for coating colors with three different PVA concentrations and model predictions. 126
- Figure 5.5: Elastic and viscous moduli vs. strain amplitude à 1 Hz for coating colors with different PVA concentrations((●) 1.0 pph, (■) 1.5 pph, (▼) 2.5 pph) and rate-dependent (—), stress-dependent (---) and energy-dependent (.....) model predictions; a) G' ; b) G'' without adjust parameters; c) G'' adjusted parameters. 129
- Figure 5.6: Variation of the transient shear stress with the strain for a coating color

- containing 0.1 pph PVA and model predictions. 131
- Figure 5.7: Elastic and viscous moduli vs. strain amplitude at 1 Hz for A200 suspensions with different mass concentrations ((▼) 7.0%, (●) 8.2 %, (■)10.0 %, (▲) 11.5 %) and rate-dependent (——), stress-dependent (— — —) and energy dependent (.....) model predictions; a) G' ; b) G'' 133
- Figure 5.8: Lissajous diagrams for different strain amplitudes for 8.2 mass % suspension of fumed silica at 1 Hz. Comparison between the signal observed (○) and rate-dependent (——), stress-dependent (— — —) and energy-dependent (.....) model predictions ; a) $\gamma^o = 0.01$; b) $\gamma^o = 0.04$; c) $\gamma^o = 0.07$ 136
- Figure 5.9: Elastic and viscous moduli vs. strain amplitude for different frequencies. Comparison between the experimental data of fumed silica at 8.2 mass % (●) 0.1 Hz; (□) 1Hz; (▲) 10 Hz) and the model predictions ((——) 0.1 Hz; (— — —) 1Hz; (.....) 10 Hz); a) Rate-dependent model; b) Stress-dependent model; c) Energy-dependent model. 137

LISTES DES SYMBOLES

Symboles de l'alphabet latin:

a :	Rayon d'une particule
a :	Constante
a :	Constante empirique du modèle de Marrucci
b :	Constante empirique du modèle de Krieger
b :	Constante
c :	Constante
c :	Concentration de polymère
d :	Constante
d_{chem} :	Exposant caractéristique d'une longueur chimique
d_f :	Dimension fractale
E_d :	Energie dissipée
$f(\xi)$:	Fonction empirique
G :	Module élastique
$G(t, \gamma)$:	Fonction de relaxation
G_i :	i ème composante spectrale du module élastique
G_{oi} :	i ème composante spectrale du module élastique à l'équilibre
G_o :	Module élastique
G_{∞} :	Module élastique
G' :	Module dynamique élastique
G'' :	Module dynamique visqueux
$h(\gamma)$:	Fonction mémoire
k :	Constante de Boltzmann
k_1 :	Constante cinétique
k_2 :	Constante cinétique
m :	Paramètre empirique du modèle de Frith

m:	Paramètre empirique
n:	Indice de loi puissance
p:	Paramètre empirique du modèle de Quemada
Pe:	Nombre de Péclet
R:	Rayon de gyration
$\langle R^2 \rangle^{1/2}$:	Rayon de gyration
T:	Température
t:	Constante empirique
t:	Temps
t_a :	Temps caractéristique d'agrégation du modèle de Quemada
t_c :	Temps caractéristique du modèle de Quemada
t_d :	Temps caractéristique de désagrégation du modèle de Quemada
t_p :	Temps caractéristique du modèle de De Kee
I_o :	Premier invariant du tenseur des contraintes
II_o :	Second invariant du tenseur des contraintes
$II_{\dot{\gamma}}$:	Second invariant du tenseur des taux de déformation

Symboles de l'alphabet grec:

α_i :	Paramètre empirique du modèle de Lavoie
γ :	Déformation
γ^* :	Déformation (signal)
γ_c :	Déformation critique
γ_E :	Déformation élastique
γ_o :	Déformation seuil
γ^o :	Amplitude de déformation
$\dot{\gamma}$:	Vitesse de cisaillement
$\dot{\gamma}$:	Tenseur des vitesses de cisaillement
ζ :	Paramètre de glissement

η :	Viscosité
$[\eta]$:	Viscosité intrinsèque
η_m :	Viscosité du milieu suspendant
η_o :	Viscosité à basse vitesse de cisaillement
η_o :	Viscosité caractéristique
η_∞ :	Viscosité à haute vitesse de cisaillement
η_p :	p ème composante spectrale de la viscosité caractéristique du modèle de De Kee
η_r :	Viscosité relative
η_{ro} :	Viscosité relative à basse vitesse de cisaillement
$\eta_{r\infty}$:	Viscosité relative à haute vitesse de cisaillement
θ :	Temps caractéristique du modèle de Coussot
λ :	Temps de relaxation
λ_i :	i ème composante du temps de relaxation
λ_{oi} :	i ème composante du temps de relaxation à l'équilibre
λ_o :	Temps de relaxation caractéristique
λ_m :	Temps de relaxation caractéristique
μ :	Viscosité Newtonienne
ξ :	Paramètre de structure
$\xi_{\text{équil}}$:	Paramètre de structure à l'équilibre du modèle de De Kee
ξ_i :	i ème composante spectrale du paramètre de structure
ϕ :	Fraction volumique
ϕ_{aggl} :	Fraction volumique d'agglomérat
ϕ_m :	Fraction maximale d'empilement
ϕ_{mo} :	Fraction maximale d'empilement à basse vitesse de cisaillement
$\phi_{m\infty}$:	Fraction maximale d'empilement à haute vitesse de cisaillement
σ :	Contrainte
σ :	Tenseur des contraintes
σ_i :	i ème composante spectrale du tenseur des contraintes
σ_o :	Contrainte seuil

σ^0 :	Amplitude de contrainte
σ^e :	Contrainte élastique
σ^m :	Contrainte visqueuse
σ^* :	Contrainte
χ :	Constante cinétique du modèle de Coussot
ω :	Fréquence d'oscillation angulaire

CHAPITRE 1: CONCEPTS ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

Les suspensions colloïdales sont utilisées dans différents secteurs industriels comme les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques ou dans les pâtes et papiers. L'optimisation du procédé et la qualité du produit fini sont intimement liées au comportement rhéologique des suspensions. Ces suspensions industrielles sont généralement très complexes. Elles possèdent de nombreux composants de différentes natures interagissant entre eux de diverses façons. L'influence des interactions sur les propriétés rhéologiques a largement été étudiée dans des systèmes modèles composés d'une seule sorte de particules comme les latex, les billes de verre ou les fumées de silice dont les propriétés physico-chimiques sont connues et peuvent être contrôlées. Différents modèles, souvent phénoménologiques, ont été proposés afin de décrire les divers comportements rhéologiques observés. Il est plus difficile de décrire les propriétés rhéologiques des suspensions industrielles. Ces suspensions sont généralement thixotropes, possèdent une contrainte seuil apparente et présentent des comportements viscoélastiques non linéaires. Ces propriétés sont très importantes pour comprendre et contrôler l'écoulement dans les procédés industriels. Les déformations mises en jeu peuvent être très différents de ceux utilisés pour caractériser de manière conventionnelle la rhéologie. Ils sont souvent une combinaison de cisaillement simple et de déformation élongationnelle en régime non permanent. Peu de modèles sont capables de décrire et encore moins de prédire la rhéologie complexe de ces suspensions dans de telles conditions d'écoulements. Les codes de calcul employés dans ce but ne considèrent, jusqu'à présent, que la viscosité en régime stationnaire et négligent complètement les caractères thixotropes et viscoélastiques des suspensions bien que ces propriétés jouent un rôle fondamental dans les écoulement de démarrage par exemple. Le principal objectif de ce travail a été d'élaborer un modèle constitutif permettant de décrire le comportement rhéologique de suspensions composées de particules fortement interactives. À cette fin, les propriétés viscoélastiques non linéaires de suspensions colloïdales ont été étudiées pour deux systèmes distincts: une suspension "modèle" de fumée de silice dont les propriétés physico-

chimiques sont très bien connues et une suspension industrielle de sauce de couchage du papier. Un modèle basé sur la théorie des réseaux a été proposé pour décrire le comportement rhéologique de ces deux fluides complexes.

Ce chapitre a pour but d'introduire les différents concepts utilisés dans ce travail et de faire le point sur l'état des connaissances dans le domaine de la rhéologie des suspensions concentrées. Nous verrons également que l'éventail des propriétés rhéologiques de ces suspensions est très large et très complexe aussi bien du point de vue expérimental que théorique. La première partie présentera une revue succincte de la littérature concernant la rhéologie des suspensions concentrées en général; elle permettra un rappel des approches théoriques et des concepts utilisés dans ce domaine. Les propriétés physico-chimiques des particules de fumée de silice ainsi que le comportement rhéologique de différentes suspensions modèles composées de ces particules colloïdales seront exposés dans une seconde partie. La dernière partie sera consacrée au fluide industriel utilisé: les sauces de couchage du papier et à leurs propriétés rhéologiques rapportées dans la littérature.

1 Rhéologie des suspensions concentrées

La rhéologie des suspensions dépend de plusieurs facteurs comme les conditions d'écoulement, la concentration de solide dans le milieu suspendant et, dans le cas des fluides complexes, des interactions entre les différents composants de la suspension. Dans une première partie, un bref résumé du comportement rhéologique des suspensions diluées et semi-diluées de particules de sphères dures et faiblement interactives sera présenté. Les principales approches théoriques utilisées pour décrire le comportement rhéologique de suspensions complexes feront l'objet de la seconde partie. Nous nous intéresserons enfin au comportement viscoélastique non linéaire des suspensions concentrées.

1.1 Suspensions diluées et semi-diluées

1.1.1 Suspensions de sphères dures

Dès 1906, Einstein établit une expression de la viscosité en fonction de la fraction volumique pour des suspensions très diluées de sphères dures. Ces particules ont un potentiel d'interaction infini à la surface de la particule et nul à des distances supérieures à son rayon. La théorie développée par Einstein néglige les effets hydrodynamiques des particules voisines. Batchelor (1977) propose de tenir compte de ces effets en ajoutant une dépendance quadratique de la fraction volumique à la relation d'Einstein. Cet effet d'encombrement de particules est également pris en compte par l'expression développée par Krieger et Dougherty (1959) basée sur l'équation de Mooney (1951). La viscosité relative, η_r , qui est également exprimée en fonction de la fraction volumique ϕ , est donnée par la relation suivante :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_m} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-p} \quad (1.1)$$

où η_m est la viscosité du milieu suspendant et $p = [\eta] \phi_m$, avec ϕ_m la fraction maximale d'empilement et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque. La fraction maximale d'empilement dépend de la forme, de la distribution en taille des particules mais aussi de l'arrangement des particules qui peut être modifié par l'écoulement. La valeur de ϕ_m varie, dans le cas d'une suspension monodisperse de particules sphériques, de 0,52 pour un arrangement cubique à 0,72 pour un arrangement hexagonal compact. de Kruif (1985) et Krieger (1976) ont montré expérimentalement que ϕ_m varie de 0,63 pour les basses vitesses à 0,71 pour hautes vitesses de cisaillement. Le comportement rhéologique de suspensions de sphères dures est donc uniquement contrôlé par les interactions hydrodynamiques et les forces browniennes. Les propriétés rhéologiques peuvent donc être exprimées en fonction du nombre de Péclet généralisé ($Pe = \sigma a^3 / kT$, σ étant la contrainte, a le rayon des particules, k la constante de Boltzmann et T la température). Krieger (1976) propose donc une relation semi-empirique basée sur l'équation de Cross-Williamson pour décrire la dépendance de la viscosité relative en fonction du nombre de Péclet généralisé:

$$\eta_r = \eta_{ro} + \frac{\eta_{r\infty} - \eta_{ro}}{1 - bPe} \quad (1.2)$$

où η_{ro} et $\eta_{r\infty}$ sont les viscosités relatives aux plateaux newtoniens à basses et hautes vitesses de cisaillement respectivement et b une constante empirique. La viscosité relative exprimée par cette relation est donc indépendante à la fois de la taille des particules et de la nature du milieu suspendant. Krieger (1976) vérifie expérimentalement cette relation avec des suspensions de latex dans différents milieux.

1.1.2 Suspensions de particules interactives

L'hypothèse de sphères dures est limitée aux particules dont la taille est supérieure au micromètre. L'importance des forces attractives de Van der Waals et répulsives électrostatiques croît lorsque le diamètre des particules diminue et ces forces deviennent prédominantes dans le cas des particules colloïdales. Il est toutefois possible de stabiliser ces suspensions en contrôlant la force ionique du milieu (stabilisation électrostatique) ou en ajoutant un polymère dont les chaînes viennent s'adsorber sur la surface des particules (stabilisation stérique). Dans le cas de ces suspensions stabilisées, on peut considérer, en première approximation, les particules comme des sphères dures en tenant compte de l'épaisseur de la couche de stabilisation entourant la particule. Pour la stabilisation électrostatique, l'épaisseur de la couche, appelée également longueur de Debye, peut facilement être calculée en fonction de la concentration d'électrolyte et de la nature du milieu suspendant. Dans le cas de la stabilisation stérique, le rayon effectif de la particule inclut l'épaisseur des chaînes de polymère adsorbées sur la surface de la particule. L'épaisseur de polymère dépend de l'affinité entre le polymère et le milieu environnant. Cette approximation est valide seulement lorsque la compressibilité de la couche est négligeable, c'est à dire quand l'épaisseur de la couche de stabilisation est beaucoup plus petite que le rayon de la particule et quand la suspension n'est pas très concentrée. Frith et al. (1987) ont

proposé de modifier la relation de Krieger (1.2) pour tenir compte d'une légère compressibilité afin de décrire la viscosité relative de ces suspensions stabilisées:

$$\eta_r = \eta_{ro} + \frac{\eta_{\infty} - \eta_{ro}}{1 - (bPe)^m} \quad (1.3)$$

où m est un paramètre empirique qui dépend de l'épaisseur de couche de stabilisation. Frith et al. (1987) ont montré que cette relation décrit correctement la viscosité de suspensions de latex de PMMA stériquement stabilisées suspendues dans de l'Exsol.

Quand les interactions entre les particules deviennent dominantes, le comportement rhéologique des suspensions diffère grandement de celui des sphères dures. Ces suspensions deviennent thixotropes et une contrainte seuil apparente est généralement observée à faible vitesse de cisaillement. Krieger et Eguiluz (1976) ont constaté que des répulsions électrostatiques peuvent modifier de manière très importante la viscosité de suspensions de latex dans l'eau. Lorsque les répulsions électrostatiques entre les particules sont prépondérantes, une structure stable se crée et une contrainte seuil apparente est observée aux basses vitesses de cisaillement. Lorsqu'un électrolyte, le HCl, est ajouté à la suspension, afin d'écranter les charges à la surface des particules et ainsi réduire les répulsions électrostatiques, la contrainte seuil disparaît et, pour certaines concentrations d'électrolytes, la viscosité de la suspension devient newtonienne. À haute vitesse de cisaillement, l'écoulement est uniquement contrôlé par les forces hydrodynamiques et la viscosité devient alors indépendante de la concentration d'électrolyte. En oscillation, ces suspensions présentent un module élastique indépendant de la fréquence caractéristique d'un comportement du type solide. Un potentiel d'interaction entre particules peut être également calculé à partir de la valeur de ce module à différentes concentrations (Buscall et al. (1982)).

De fortes interactions entre les particules induisent donc la formation d'une structure stable qui peut être cassée par l'écoulement. Il en résulte un comportement rhéologique

complexe difficile à caractériser sur le plan théorique.

1.2 Modélisation du comportement rhéologique des suspensions complexes

Les fortes interactions entre les particules induisent des comportements rhéologiques caractéristiques comme la thixotropie, évolution des propriétés au cours du temps, et le seuil de contrainte apparent relié à la formation d'une structure organisée. Le comportement viscoélastique de ces suspensions est donc non linéaire. Dans une première partie, la notion de comportement viscoélastique non linéaire sera introduit. Il existe différentes approches théoriques permettant de décrire le comportement rhéologique des suspensions composées de particules fortement interactives. Lorsque le caractère thixotropique est négligeable, des modèles empiriques simples sont souvent utilisés pour décrire qualitativement leurs comportements rhéologiques. D'autres modèles utilisent le concept de fonction de structure pour caractériser la thixotropie et suivent son évolution en fonction du temps et de l'écoulement. Le dernier concept, introduisant la notion de fractal, est peu utilisé pour décrire le comportement rhéologique des suspensions mais permet une bonne description de l'état de la structure de la suspension au repos.

1.2.1 Viscoélasticité non linéaire

La zone de viscoélasticité linéaire est caractérisée en oscillation par l'indépendance des modules élastiques et visqueux en fonction de la déformation. On considère, alors, que la mesure ne perturbe pas la microstructure du matériau. Lorsque l'on excède une certaine déformation critique, G' et G'' deviennent dépendants de la déformation. Ce domaine est appelé zone viscoélastique non linéaire. On observe alors que le signal de réponse mesuré n'est plus sinusoïdal comme le montre la figure 1.1, mais possède plusieurs harmoniques. La zone viscoélastique non linéaire est généralement attribuée à un changement de structure du matériau induit par l'écoulement. Notons cependant que des signaux non sinusoïdaux ont

été également observés dans le cas de glissement à la paroi.

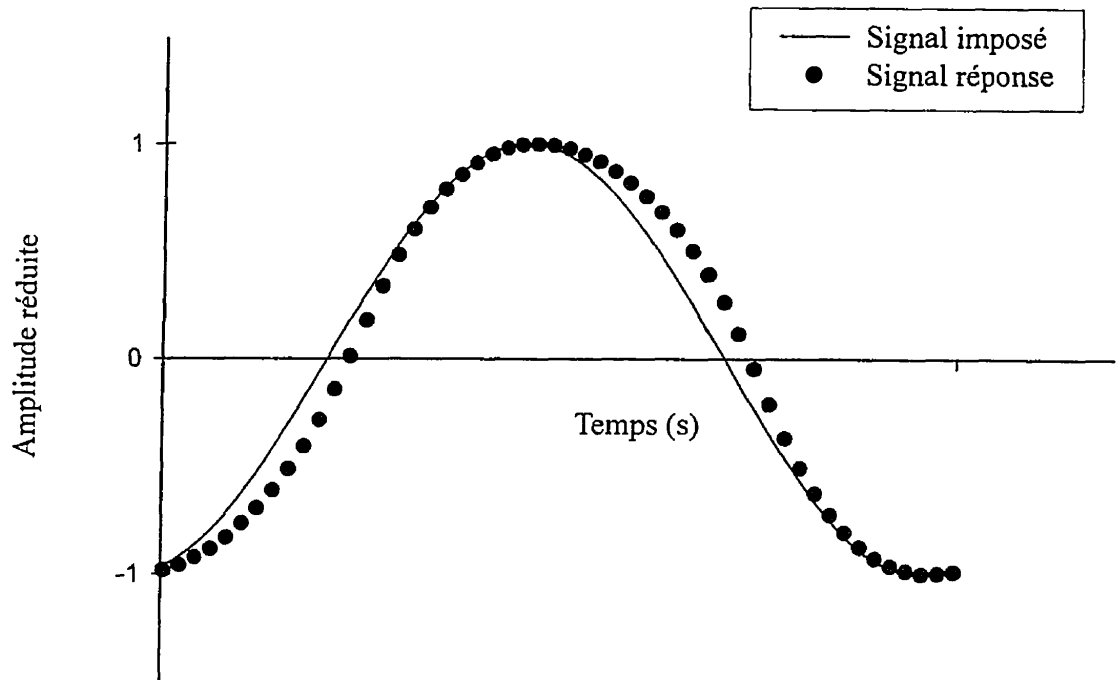


Figure 1.1 : Signaux réduits de la contrainte imposée et de la déformation en fonction du temps à 1Hz et 860 Pa pour une suspension de fumée de silice dans de l'huile de paraffine à 8.2 % en masse.

L'existence de signaux déformés a été rapportée pour la première fois dans le cas de matériaux possédant des contraintes seuil. En 1970, Onogi et al. ont observé et mesuré les différentes harmoniques de la contrainte durant des mesures en oscillation sur des suspensions de noir de carbone dans une solution de polystyrène. Des résultats similaires ont été obtenus par Komatsu et al. (1973) dans le cas d'émulsions semi-solides. Les auteurs ont attribué cette non linéarité à la contrainte seuil. En 1987, Prud'homme et Yoshimura sont les premiers à modéliser, à l'aide du modèle d'Oldroyd, la forme des signaux. La viscoélasticité non linéaire est également observée pour des systèmes sans contrainte seuil comme les

polymères fondus. Dans ce cas, la forme non sinusoïdale des signaux à grande amplitude de déformation (LAOS) est également attribuée à la modification de la microstructure par l'écoulement. Giacomini et Oakley (1992) ont appliqué l'équation de Marrucci et al. (1973) pour décrire la forme de ces signaux. Le modèle de Phan Thien Tanner (1977) permet également de décrire la viscoélasticité non linéaire en introduisant le concept de déformation non affine par l'intermédiaire d'un facteur de glissement.

Gadala-Maria et Acrivos (1980) ont également observé un comportement viscoélastique non linéaire pour des suspensions concentrées de particules non interactives de polystyrène dispersées dans de l'huile de silicone dans le cas d'induction de structure à grande déformation. Ce phénomène a également été observé par Cotton (1998) sur des suspensions de particules très concentrées de polypropylène de 10 μm de diamètre dans une matrice de polybutène.

En 1988, Prud'homme et Yoshimura ont démontré que le glissement à la paroi du matériau étudié entraîne également l'apparition de signaux déformés similaire à ceux prédits par le modèle d'Oldroyd modifié. Hatzikiriakos et Dealy (1991) ont observé le même phénomène dans le cas des polymères fondus. Mais contrairement au cas où la déformation de la forme du signal est due à la modification de la structure induite par l'écoulement, Graham (1995) et Reimers et Dealy (1996) ont obtenu des harmoniques pairs dans le signal de réponse. Dans le cas de glissement à la paroi, le signal déformé n'est pas forcément symétrique.

La viscoélasticité non linéaire est caractérisée par la déformation des signaux lors de mesures en oscillation. Cette non-linéarité est reliée dans le cas des suspensions à un changement de la structure induite par l'écoulement. La plupart des modèles cités ci-dessous permettent de décrire ce comportement.

1.2.2 Modélisation du comportement viscoélastique des fluides à seuil

Il existe plusieurs approches permettant de décrire le comportement viscoélastique des fluides à seuil. La première est d'utiliser une fonction de structure, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. La seconde est d'introduire un critère de seuil dans les équations constitutives de manière plus explicite. Ce concept, introduit par Oldroyd en 1947, permet de décrire qualitativement le comportement viscoélastique des fluides à seuil et de comprendre très simplement pourquoi les signaux de la déformation ou de la contrainte mesurés lors de tests en oscillation sont déformés.

Oldroyd (1947) a proposé des équations constitutives qui considèrent que le fluide se comporte comme un solide élastique sous le seuil et comme un fluide newtonien au dessus. Prud'homme et Yoshimura (1987) ont modélisé la réponse d'un fluide de Bingham à une déformation oscillatoire entre plaques parallèles en exprimant le modèle d'Oldroyd en terme de déformation et en introduisant une déformation élastique, γ_E , en dessous du seuil:

$$\begin{aligned} \sigma &= G\gamma_E, & |\gamma_E| &< \gamma_o \\ \sigma &= G\gamma_E + \mu\dot{\gamma}, & |\gamma_E| &= \gamma_o \end{aligned} \quad (1.4)$$

où G est le module élastique, μ la viscosité newtonienne. La déformation seuil, γ_o , est la déformation maximale que le fluide peut supporter élastiquement. La contrainte seuil est reliée à la déformation seuil par la relation suivante:

$$\sigma_o = G\gamma_o \quad (1.5)$$

Au dessus du seuil, la déformation élastique est maintenue à sa valeur maximale γ_o . Ainsi l'énergie élastique est stockée durant l'écoulement.

Ces équations peuvent être appliquées à un écoulement sinusoïdal. Lorsqu'une amplitude de déformation inférieure à la déformation seuil est appliquée, le fluide ne coule

pas mais répond comme un solide élastique. La contrainte et la déformation sont en phase. Le module élastique est constant et égal à G et le module visqueux est nul. Lorsque l'amplitude de déformation imposée est supérieure à la déformation seuil, la période du signal de la contrainte se divise en quatre. Dans la première partie du cycle, la déformation est inférieure à γ_0 , le matériau se comporte comme un solide élastique. Dans la seconde partie, la déformation devient supérieure à γ_0 , le matériau s'écoule et la partie correspondante du signal s'aplatit. Les deux autres parties du cycle sont les symétriques des deux premières. Le signal n'est plus linéaire mais est composé de plusieurs harmoniques.

Prud'homme et Yoshimura (1987) ont montré que les signaux mesurés sur des émulsions d'huile dans l'eau sont décrits par ce modèle. Doraiswamy et al. (1991) ont modifié ces équations pour étudier le comportement d'un polymère chargé. Ils ont remplacé la viscosité newtonienne par une loi de puissance. Ces nouvelles équations constitutives leur ont permis de proposer une extension de la règle de Cox-Merz pour des suspensions concentrées ayant une contrainte seuil apparente. Ils ont montré, pour une suspension de particules de silicium dans du polyéthylène, que la viscosité en régime permanent et la viscosité complexe en dynamique peuvent être superposées si la viscosité complexe est rapportée en fonction de l'amplitude de taux de déformation $\omega\gamma^0$ pour des données obtenues en oscillation dans le domaine non linéaire.

Les modèles développés à partir de l'équation d'Oldroyd ont l'avantage de pouvoir décrire qualitativement et de manière très simple le comportement viscoélastique non linéaire des fluides à seuil. Malheureusement, ils ne permettent pas de tenir compte du caractère thixotrope des systèmes complexes.

1.2.3 Modèles structuraux et thixotropes

Dans le cas des particules fortement interactives, des microstructures se forment et

les propriétés rhéologiques des suspensions deviennent complexes (thixotropie, contrainte seuil). En effet, sous l'action de l'écoulement, cette microstructure peut se briser ou induire une nouvelle organisation. Ces deux phénomènes contradictoires peuvent avoir lieu durant l'écoulement à des taux différents. On peut donc décrire le processus structuration/déstructuration qui gouverne le comportement rhéologique des suspensions de particules fortement interactives par une équation cinétique. Selon Barnes (1997), ces équations cinétiques décrivant l'évolution de la microstructure peuvent toutes s'écrire sous la forme:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = a(1 - \xi)^b - c\xi \dot{\gamma}^d \quad (1.6)$$

où ξ est une fonction de structure dont les valeurs varient de 0 à 1, et a , b , c et d sont des constantes. Les constantes a et c sont des paramètres cinétiques qui caractérisent la destruction et la reconstruction de la structure. Le paramètre c , selon son signe, est associé à la destruction ou l'induction de structure sous écoulement (Cheng and Evans (1965)).

Quemada (1977) a utilisé une équation cinétique pour décrire la viscosité de suspensions concentrées. Il a développé une relation similaire à celle établie par Krieger et Dougherty en appliquant le principe d'énergie dissipée minimum:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m(\xi)} \right)^{-2} \quad (1.7)$$

où la fraction maximale d'empilement est une fonction de ξ donnée par la relation:

$$\phi_m(\xi) = \frac{1}{\xi(1/\phi_{m0} - 1/\phi_{m\infty}) + 1/\phi_{m\infty}} \quad (1.8)$$

La fraction maximale d'empilement varie de ϕ_{m0} à basse vitesse de cisaillement à $\phi_{m\infty}$ à haute vitesse de cisaillement. La fonction de structure ξ est obtenue en résolvant l'équation cinétique suivante:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{1 - \xi}{t_a} - \frac{\xi}{t_d} \quad (1.9)$$

où t_a et t_d sont des temps caractéristiques associés respectivement au processus d'agrégation et de désagrégation des particules. Le rapport t_a/t_d dépend de la vitesse de cisaillement et obéit à la relation empirique:

$$\frac{t_a}{t_d} = (t_c \dot{\gamma})^p \quad (1.10)$$

p est un paramètre empirique positif et t_c un temps caractéristique de la suspension souvent supposé égal au temps de diffusion brownien. La viscosité en cisaillement simple est obtenue en résolvant les équations précédentes:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty \left(\frac{1 + (t_c \dot{\gamma})^p}{\sqrt{\frac{\eta_\infty}{\eta_0} + (t_c \dot{\gamma})^p}} \right)^2 \quad (1.11)$$

Cette relation décrit correctement la viscosité en régime permanent de suspensions concentrées de latex et du sang. Baravian et al. (1997) ont modifié les équations 1.7 à 1.9 pour décrire le comportement de fluides thixotropes et tenir compte des effets d'inertie, liés à l'appareillage, fréquemment rencontrés lors de la caractérisation expérimentale de ce type de fluides.

Quemada (1985) a également proposé un modèle du type Jeffreys pour décrire le comportement non linéaire des suspensions concentrées:

$$\frac{1}{G(\xi)} \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\sigma}{\eta(\xi)} = \dot{\gamma} + \lambda(\xi) \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial t} \quad (1.12)$$

G , le module élastique, et λ , le temps de relaxation, sont des fonctions de ξ . La validité de

ce modèle n'a pas encore été démontrée expérimentalement.

De Kee et al. (1983) ont également utilisé un modèle structural pour décrire le comportement rhéologique en cisaillement simple de fluides alimentaires comme la mayonnaise et le yogourt. La fonction de structure est obtenue en résolvant l'équation cinétique suivante:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -c \dot{\gamma} (\xi - \xi_{equil})^n \quad (1.13)$$

où c et n sont des constantes. La contrainte en cisaillement simple est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma(\xi) = \xi (\pm \sigma_o - \dot{\gamma} \sum_p \eta_p e^{-t_p \dot{\gamma}}) \quad (1.14)$$

σ_o est la contrainte seuil, et η_p et t_p la viscosité et le temps caractéristiques respectivement.

De Kee et Chan Man Fong (1994) ont proposé une autre relation basée sur le modèle de Maxwell pour prédire le comportement viscoélastique de fluides thixotropes et rhéoépaississants:

$$\sigma + \lambda_m \frac{\bar{\delta} \sigma}{\bar{\delta} t} = \eta_m \dot{\gamma} \quad (1.15)$$

où λ_m et η_m sont respectivement un temps et une viscosité caractéristiques du système et $\bar{\delta}/\bar{\delta} t$ la dérivée de Gordon-Schowalter donnée par la relation suivante:

$$\frac{\bar{\delta} \sigma}{\bar{\delta} t} = \frac{D \sigma}{D t} - L \cdot \sigma - \sigma \cdot L^* \quad (1.16)$$

avec

$$L = \nabla v - \frac{\zeta}{2} \dot{\gamma} \quad (1.17)$$

où ζ est un paramètre de glissement empirique. Ces relations permettent de prédire l'existence de maximum des contraintes lors de tests en accroissement des contraintes et un maximum de contraintes normales pour des mesures de contraintes normales à cisaillement constant.

Leonov (1990) a développé un modèle permettant de décrire les phénomènes de contrainte seuil et de thixotropie dans les polymères chargés. Il a supposé que la contrainte totale possède deux contributions : la première due aux interactions entre les particules est caractérisée par une contribution viscoélastique, σ^e ; la seconde contribution provient des forces hydrodynamiques, σ^m , et ne dépend donc que de la viscosité de la matrice et de la fraction massique de particules:

$$\sigma = \sigma^e + \sigma^m \quad (1.18)$$

La contribution du milieu suspendant est décrite par le modèle de Leonov développé pour les polymères homogènes. La contrainte viscoélastique est décrite en termes de destruction et reconstruction d'agrégats. Leonov a proposé une équation cinétique qui dépend du tenseur des taux de déformation pour décrire l'évolution de la microstructure. Le modèle proposé est capable de décrire les effets thixotropiques lors de tests en accroissement des contraintes et en relaxation. La validité du modèle a été vérifiée en cisaillement simple (viscosité et première différence de contraintes normales) et en déformation élongationnelle avec des résultats expérimentaux obtenus par Tanaka et White (1980) pour des suspensions de particules de noir de carbone dans du polystyrène et Suetsugu et White (1983) avec du polystyrène chargé de carbonate de calcium. Coussot et al. (1993) ont modifié le modèle de Leonov dans le but l'appliquer aux polymères de faible masse moléculaire dont la viscosité est newtonienne. La contribution du milieu suspendant est donnée par une relation simple du type Krieger-Dougherty, $\sigma^m = \eta_m(\phi) \dot{\gamma}$. Coussot et al. ont proposé de décrire la

contribution viscoélastique due aux interactions entre particules par un modèle du type Maxwell:

$$\frac{1}{G} \frac{\partial \sigma^e}{\partial t} + \frac{\sigma^e}{\eta(\xi)} = \dot{\gamma} \quad (1.19)$$

où G est le module élastique et $\eta(\xi)$ le terme visqueux qui dépend de la fonction de structure ξ . La fonction de structure est proportionnelle aux nombres de liens entre les particules et varie entre 0, lorsque la suspension est complètement structurée, et 1 dans le cas où la structure est complètement détruite. Elle est obtenue en résolvant l'équation cinétique suivante:

$$\chi(\xi, \dot{\gamma}) \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{1 - \xi}{\theta} = \xi \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} \quad (1.20)$$

χ est une fonction cinétique empirique qui dépend de la fonction de structure et de la vitesse de cisaillement, θ un temps caractéristique de la suspension et γ_c une déformation critique. La viscosité de structure et la fonction de structure sont reliées par la relation suivante:

$$\eta(\xi) = n \frac{\eta_p}{\xi^{1-n} - 1} \quad (1.21)$$

où η_p est une viscosité caractéristique et n un paramètre empirique. En cisaillement simple et en régime permanent, les équations 1.19 et 1.21 se réduisent à un modèle de Bingham dans le cas où $n=0$. Coussot et al. (1993) ont montré que ce modèle permet de décrire le comportement rhéologique de suspensions concentrées de graisse et de bentonite dispersée dans l'eau possédant un caractère thixotrope et une contrainte seuil. La validité de ce modèle n'a pas été démontrée dans le cas de mesures en mode oscillatoire. Les auteurs ont toutefois montré que le modèle est capable de décrire qualitativement la forme des signaux en oscillation dans la zone viscoélastique non linéaire.

Le comportement viscoélastique de certaines suspensions est similaire à celui des polymère fondus. Watanabe et al. (1996) ont utilisé le modèle K-BKZ pour décrire le comportement rhéologique en régime permanent et transitoire de suspensions concentrées de silice sub-micronique dans un mélange d'éthyle glycol et de glycérine. Le modèle de K-BKZ modifié par Larson (1988) est donné par l'équation constitutive suivante:

$$\sigma(t, \gamma) = \eta_{\infty} \dot{\gamma}(t) + \int_{-\infty}^t \frac{\partial G(t-t')}{\partial t} h(\gamma) dt' \quad (1.22)$$

pour $t > 0$. $G(t)$ est le module de relaxation et $h(\gamma)$ la fonction mémoire. La fonction de relaxation $G(t, \gamma)$ peut être séparée en deux fonctions indépendantes:

$$G(t, \gamma) = G(t) h(\gamma) \quad (1.23)$$

$G(t, \gamma)$ peut être obtenu expérimentalement grâce à des mesures de relaxation des contraintes. Dans la zone linéaire, à faible déformation, le module de relaxation est indépendant de la déformation $G(t, \gamma) = G(t)$; on peut donc en déduire pour des déformations supérieures la fonction mémoire.

Le modèle proposé par De Kee et Chan Man Fong (1994) et le modèle K-BKZ permettent de caractériser le caractère viscoélastique non linéaire des suspensions, mais ne tiennent pas compte de l'existence éventuelle d'une structure à faible déformation. Seul le modèle de Coussot et al. (1993) permet de décrire le comportement de type solide élastique à faible déformation caractéristique des suspensions composées de particules fortement interactives en plus des autres propriétés. Dans ce modèle comme dans celui proposé par De Kee et Chan Man Fong (1994), la viscoélasticité non linéaire est associée à l'évolution de la structure dans le temps et sous écoulement. De Kee et Chan Man Fong (1994) introduisent également l'hypothèse de déformation non affine en utilisant la dérivée de Gordon Schowalter qui a pour conséquence d'amplifier le caractère viscoélastique non linéaire.

1.2.4 Analyse fractale et lois d'échelle

Dans les suspensions complexes, les particules interagissent entre elles pour former une structure invariante par dilatation d'échelle; de telles structures sont dites fractales. La compacité de la structure est donnée par la dimension fractale; celle-ci vaut 1 dans le cas où la structure rectiligne et 3 lorsque le volume est complètement rempli et que le taux de vide est nul. Lorsque les particules s'agregent, on ne doit plus considérer la fraction volumique des particules mais celle des agglomérats qui est donnée par la relation suivante:

$$\phi_{aggl}(R) = \phi \left(\frac{R}{a} \right)^{d_f-3} \quad (1.24)$$

où d_f est la dimension fractale, et R et a le rayon de giration de l'agglomérat et de la particule individuelle respectivement.

Rouw et de Kruif (1989) ont montré que la dimension fractale est indépendante de la concentration de particules et qu'elle ne dépend que du type d'interactions interparticulaires. De nombreuses simulations numériques ont été effectuées pour déterminer la dimension fractale en fonction du type d'interactions. Deux principaux types d'interactions ont été étudiés. Le premier est le DLA (diffusion limited aggregation) qui décrit la diffusion d'une particule vers un agglomérat. Ce type d'interaction peut être élargi à la diffusion d'un agglomérat vers un autre agglomérat (DCA ou diffusion cluster aggregation). Le second type d'interaction est basé sur la théorie des sphères adhésives (CLA ou chemical limited aggregation). Lors de la collision d'une particule ou d'un agglomérat sur un autre agglomérat, il existe une certaine probabilité de former un lien chimique comme un pont hydrogène par exemple. Dans ce cas, la dimension fractale dépend de la polydispersité des particules. Le Tableau 1.1 donne la dimension fractale en fonction du type d'interaction.

Tableau 1.1: Dimensions fractales en fonction des interactions interparticulaires d'après Rouw et de Kruif (1989).

Type d'interaction	Dimension fractale
DLA	2.5 ± 0.1
DCA	1.78 ± 0.05
CLA monodisperse	1.98 ± 0.04
CLA polydisperse	2.11 ± 0.03

L'accroissement de ces agglomérats peut mener à la formation d'un réseau tri-dimensionnel de particules ayant le comportement d'un gel. Ces gels ayant des propriétés viscoélastiques très similaires à celles des gels de polymères, on peut donc leur appliquer les concepts d'échelle développés par de Gennes (1979). Mall et Russel (1987), Buscall et al. (1988) et Chen et Russel (1991) ont appliqué ces lois d'échelle pour étudier l'effet des forces interparticulaires sur l'élasticité de suspensions floculées. Ils ont montré que le module élastique peut être exprimé en fonction de la fraction volumique des particules ϕ : $G' \propto \phi^m$. L'exposant de loi de puissance m est relié à la dimension fractale et dépend donc du type d'interaction entre particules. Brown et Ball (1985) ont calculé la valeur de l'exposant ($m = 4 \pm 0.2$) dans le cas CLA. Buscall et al. (1988), pour des suspensions de latex et de silice, et Khan et Zoeller (1993), pour une suspension de fumée de silice dans de l'huile minérale, ont obtenu des valeurs similaires : $m = 4 \pm 0.5$. Buscall et al. (1988) proposent une relation permettant de relier l'exposant m à la dimension fractale :

$$m = \frac{3 + d_{chem}}{3 - d_f} \quad (1.25)$$

où d_{chem} est un exposant caractéristique d'une longueur chimique. Selon Potanin (1991), le rapport d_f / d_{chem} peut être considéré comme un invariant et pour un réseau tri-dimensionnel avoir pour valeur $3/2$. La valeur de l'exposant m dépend des interactions entre particules.

Chen et Russel (1991) ont montré, grâce à des mesures de diffusion de lumière, pour des suspensions de particules de silice stabilisées stériquement dans de l'hexane, que les forces interparticulaires diminuent avec la température. Ils ont également observé que la valeur de m varie de 3.1 ± 1.6 à 7.0 ± 2.8 lorsque la température augmente de 20 à 26 °C. Rueb et Zukoski (1997) ont observé le même phénomène avec des suspensions de particules de silice stabilisées stériquement et suspendues dans de la décaline. Khan et Zoeller (1993) ont constaté que la valeur de m augmente de 4 à 6 lorsqu'ils changent le milieu suspensif non polaire (huile minérale) pour un milieu fortement polaire (polypropylène glycol) dans une suspension de fumée de silice. Ce changement de solvant a pour conséquence de diminuer les interactions entre particules.

La déformation critique, limite de la non linéarité lors de mesures en oscillation, suit également une loi d'échelle. La déformation critique, γ_c , diminue, lorsque la fraction volumique de particules augmente, suivant une loi de puissance: $\gamma_c \propto \phi^{-1}$. Shih et al (1991) et de Rooij et al (1994) ont obtenu des valeurs de t égales à 2.1 et 2.3 respectivement pour des suspensions de latex. Rueb et Zukoski (1997) ont constaté expérimentalement que la valeur de l'exposant dépend des forces interparticulaires et obtiennent des valeurs variant entre 4 et 0.7 lorsque la température croît de 0 à 4 °C. Inversement, Chen et Russel (1991) ont observé que la valeur de la déformation critique augmente avec la température.

Récemment, ces lois d'échelle ont été démontrées théoriquement par Potanin et al. (1994, 1995) dans le cas des suspensions composées de particules faiblement agrégées. Comme l'a proposé Leonov (1990), ils ont supposé que la contrainte est la somme d'une contribution hydrodynamique liée à l'écoulement des agrégats et d'une contribution attribuable à la structure de ces mêmes agrégats. L'évolution de la structure est déterminée par des équations cinétiques qui tiennent compte de la création et de la rupture des liens entre les particules et les agrégats. Les modèles basés sur la théorie fractale restent encore peu utilisés et sont très souvent limités à la détermination de la viscosité en cisaillement simple (Potanin et al. (1994), Lapassin et al. (1996)).

1.2.5 Conclusion

Les suspensions composées de particules interagissant entre elles ont des propriétés rhéologiques complexes. Les modèles structuraux, bien que plus complexes que les modèles du type Oldroyd, semblent être les plus appropriés à la description de tels comportements. Mais seul le modèle de Coussot et al. (1993) est capable de prendre en compte à la fois la thixotropie et le seuil de contrainte et de décrire le comportement viscoélastique non linéaire de ce type de suspensions. Ce modèle a malgré tout des limites: s'il montre de bons résultats en accroissement des contraintes, il n'est pas capable de décrire quantitativement la forme de signaux lors de mesures en oscillation (Coussot et al. 1993).

Avant de tenter de modéliser le comportement rhéologique de ces fluides complexes, il est important d'étudier leurs propriétés. Nous nous sommes limités à deux suspensions très distinctes. La première est une suspension "modèle" de fumée de silice et la seconde une suspension industrielle de sauce de couchage du papier. La première suspension a été choisie pour les caractéristiques particulières des particules de fumée de silice. Ce système a largement été étudié comme nous le verrons dans le prochain chapitre et ces propriétés physico-chimiques sont très bien connues. Lorsqu'elles sont dispersées dans un milieu polaire, ces particules ont la propriété de former un réseau par l'intermédiaire de pontage hydrogène. Ce système est simple et possède seulement deux composants: les particules et le milieu suspendant, et les interactions entre les particules connues. Le deuxième système est plus complexe, il s'agit d'un fluide utilisé dans l'industrie papetière. Il est composé de différents éléments interagissant avec des forces de diverses natures. Les propriétés physico-chimiques de ces systèmes sont encore mal comprises. Lors du procédé d'application, les sauces de couchage sont soumises à de très fortes déformations pendant des temps très courts. L'écoulement est donc essentiellement transitoire, et la viscoélasticité de ces suspensions est donc un élément important. De plus plusieurs études ont montré que des défauts et les propriétés du produit fini pourraient être liées aux propriétés viscoélastiques des sauces de couchage. D'un point de vue industriel, il est donc important de non seulement

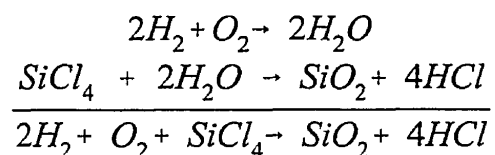
connaître les propriétés rhéologiques des sauces de couchage mais aussi de pouvoir prédire leur comportement lors du procédé d'application sur la feuille de papier.

2 Fumée de silice

Les particules de fumée de silice possèdent des propriétés physico-chimiques très particulières qui rendent leurs comportements, en suspension, variés et donc intéressants du point de vue rhéologique. Ces particules colloïdales, de par leur mode de fabrication et leurs propriétés chimiques, peuvent être hydrophiles ou hydrophobes et interagissent de différentes façons selon la nature du milieu où elles sont suspendues. Nous étudierons dans une première partie les propriétés physico-chimiques de ces particules et dans une seconde les différentes propriétés rhéologiques des suspensions de fumée de silice mentionnées dans la littérature.

2.1 Caractéristiques physico-chimiques

Les fumées de silice sont obtenues par hydrolyse du tétrachlorure de silice dans une flamme d'oxygène-hydrogène à des températures comprises entre 1600 et 1800 °C.



La taille et la surface spécifique des fumées de silice sont contrôlées en faisant varier les différentes proportions de réactifs. Durant leur procédé de fabrication, des groupements silanols, dus à une condensation incomplète, sont générés sur la surface des particules. Les groupements silanols interagissent avec la surface des particules voisines par pontage hydrogène (voir Figure 1.2), dès la fin de leur procédé de fabrication, pour former des agrégats primaires très difficiles à détruire. Les fumées de silice sont donc également très sensibles à l'humidité atmosphérique.

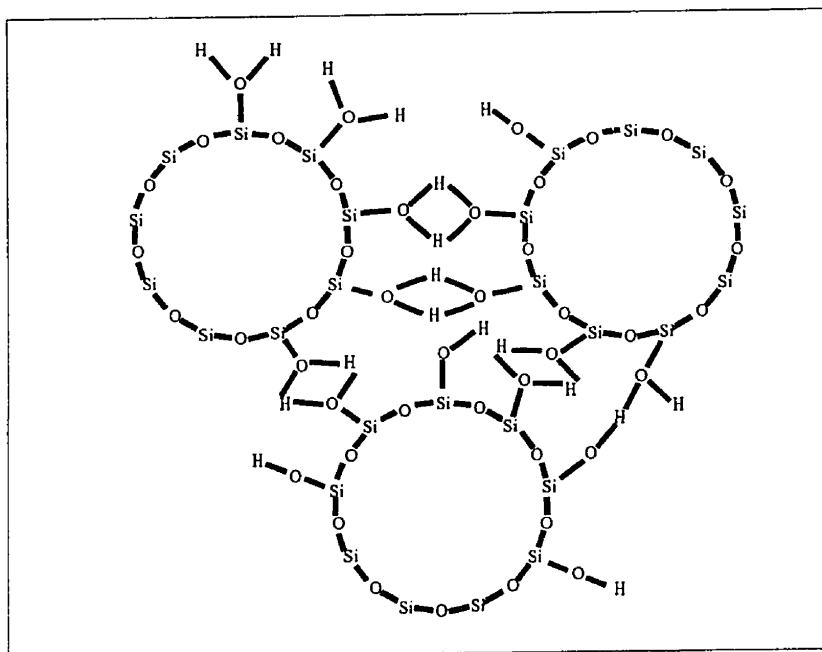


Figure 1.2: Interactions entre particules de fumée de silice via pontage hydrogène

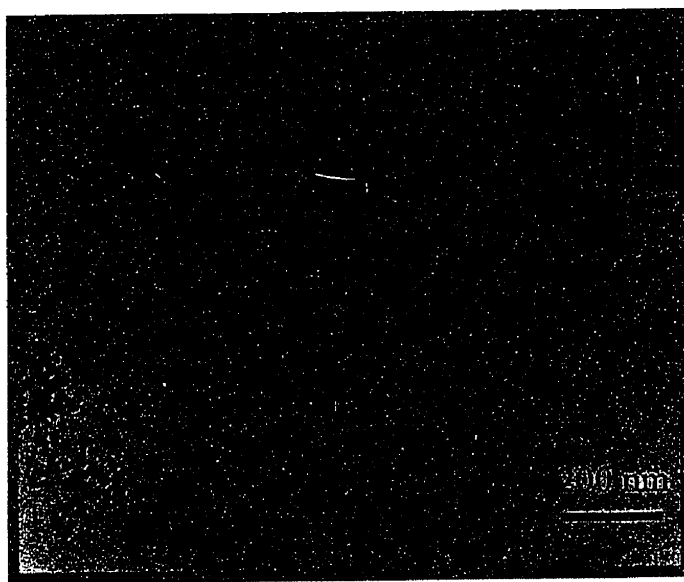


Figure 1.3: Photographie par microscopie électronique à transmission de particules de fumée de silice A200

Ces propriétés permettent aux fumées de silice dispersées dans des liquides non polaires ou faiblement polaires, c'est-à-dire qui n'interagissent pas ou faiblement avec les groupements silanols, de former facilement un réseau tridimensionnel comme l'illustre la Figure 1.3.

Il est possible de faire réagir chimiquement une partie des groupements silanols avec du diméthylchlorosilane dès la fin du procédé afin d'obtenir des particules de fumées de silice hydrophobes. Selon le fabriquant des fumées de silice AEROSIL, Degussa, il est possible de remplacer 75 % des groupements silanols par des groupements méthyles. Khan et Zoeller (1993) ont déterminé, grâce à des analyses de diffraction infrarouge, et sur les mêmes particules hydrophobes, que seulement 50% des groupements silanols sont substitués. Les particules de fumées de silice possèdent des propriétés intéressantes : les particules sont sphériques, colloïdales et très monodisperses.

2.2 Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des suspensions de particules de fumées de silice dépendent de l'importance des interactions particules/ particules par rapport aux interactions particules/ milieu suspendant. Khan et Zoeller (1993) ont étudié l'influence de la nature du solvant et du traitement de surface des particules de fumées de silice sur le comportement rhéologique de ces suspensions. Ils ont choisi deux types de solvant une huile minérale, non polaire, et du polypropylène glycol, fortement polaire, et de particules de fumées de silice hydrophiles et hydrophobes, avec donc différents taux de groupements silanols sur leur surface. Ils ont observé pour les suspensions dont le milieu suspendant est non polaire, un comportement de gel pour les deux types de particules. Le module élastique est plus important dans le cas de suspensions de particules hydrophiles. Le solvant non polaire n'interagissant pas avec les particules, les interactions particule / particule, dues aux pontages hydrogènes des groupements silanols, induisent la formation d'un réseau. L'existence de cette structure tridimensionnelle explique le comportement de gel de la suspension. Plus il

Il y a de groupements silanols à la surface des particules plus le réseau est fort et le module élastique élevé. Lorsque le solvant est polaire, il interagit avec les groupements silanols, interférant dans la formation du réseau. Khan et Zoeller (1993) ont observé pour ces suspensions un comportement de fluide viscoélastique. Un comportement similaire a été observé par Watanabe et al. (1996) pour des suspensions concentrées de silice dispersées dans un mélange d'éthyle glycol/ glycérine. Lorsque le solvant interagissant avec les groupements silanols a une masse moléculaire plus importante, les chaînes de polymère adsorbées à la surface des particules peuvent interagir avec les chaînes de polymère du milieu suspendant et former une structure. Zeigelbaur et Caruthers (1985) et Kosinski et Caruthers (1985, 1986) ont étudié le comportement en régime permanent et transitoire de suspensions de fumée de silice dans du polydiméthylsiloxane (PDMS). Ces suspensions sont très thixotropes, mais la viscosité et surtout la première différence des contraintes normales sont très sensibles aux précisaillements et à la fraction volumique. Les auteurs ont observé des dépassements de contraintes lors de test en transitoire. Ils ont constaté que l'importance du dépassement des contraintes est liée à la masse moléculaire du PDMS et donc au degré de structure de la suspension. Plus le degré est important, plus le dépassement est élevé. Aranguren et al. (1992) ont étudié le même type de suspensions en dynamique. Ils ont observé, un comportement de gel avec les modules élastiques et visqueux indépendants de la fréquence. Le module élastique croît avec la concentration en particule mais aussi avec la masse moléculaire du polymère. Mais ils ont constaté que la déformation critique, γ_c , est indépendante de la fréquence à faible masse moléculaire. Les auteurs ont attribué ce phénomène à un changement dans la nature de la structure. Pour des masses moléculaires élevées, les chaînes de polymère sont capables de s'adsorber sur plusieurs particules à la fois; la structure obtenue est donc plus importante que dans le cas où elle est seulement due à l'enchevêtrement des chaînes adsorbées et du milieu suspendant.

Il est également possible de stabiliser stériquement les agrégats primaires ou les particules. Jiao et al. (1989) ont modifié chimiquement la surface des particules de fumée de silice par estérification avec du méthanol et de l'hexaméthanol. L'estérification des particules

diminue la thixotropie des suspensions ainsi que la contrainte seuil et ceci d'autant plus que les chaînes de polymères greffées sont longues. Les suspensions peuvent également être stabilisées en ajoutant un polymère ayant des affinités pour les groupements silanols. Cabane et al. (1997) ont étudié des suspensions de fumées de silice avec de l'oxyde de polyéthylène (PEO) et ont observé différents types de comportements rhéologiques en fonction de la concentration de polymère. Lorsque la concentration de polymère est supérieure à la concentration de saturation de la surface des particules, ils ont observé que la suspension se comporte comme un solide élastique. Selon Cabane et al. (1997), la formation de la structure est due à l'enchevêtrement des chaînes adsorbées et en solution comme l'ont proposé Aranguren et al. (1992). Pour des concentrations de PEO moins élevées, la suspension est stable jusqu'à une vitesse de cisaillement critique à partir de laquelle ils ont observé un rhéoépaississement irréversible. Selon les auteurs, la formation d'une structure due à l'adsorption des chaînes de polymères sur plusieurs particules à la fois est induite par l'écoulement. Le même phénomène a également été observé par Otsubo et Watanabe (1990) avec des suspensions de fumée de silice avec du polyacrylamide suspendues dans un mélange d'eau et de glycérine. Ils ont également constaté que la vitesse de cisaillement critique augmente lorsque le rayon des particules diminue. Pour une certaine masse moléculaire, à faible fraction massique et lorsque le solvant est uniquement composé de glycérine, Otsubo et Watanabe (1990) ont observé que la viscosité de la suspension est inférieure à celle du milieu sans particule. L'adsorption du polyacrylamide sur la surface des particules a pour effet de diminuer le rayon de gyration du polymère, diminuant ainsi la viscosité. Zaman et al. (1996) ont également observé un minimum de viscosité en fonction de la concentration de polymère dans le cas de suspensions de fumée de silice avec du PEO.

Ils existent donc deux types de comportements rhéologiques caractéristiques observés avec les suspensions de fumées de silice. Le premier est celui d'un fluide viscoélastique classique lorsque les particules n'interagissent pas entre elles directement ou par l'entremise du polymère. C'est le cas lorsqu'un solvant de faible masse moléculaire interagit avec les groupements de silanols ou que les particules ou les agrégats primaires sont stabilisés avec

un polymère de faible masse moléculaire. Le second comportement est celui d'un gel. Il se produit lorsque l'on a formation d'une structure tridimensionnelle c'est-à-dire quand les particules interagissent directement entre elles grâce au pontage hydrogène entre les groupements silanols, mais aussi lorsque des chaînes de polymère viennent s'adsorber à la surface des particules. Ces chaînes de polymère adsorbées peuvent interagir avec celles qui sont en solution ou si la chaîne est suffisamment longue et la surface des particules non saturée, elles peuvent s'adsorber sur plusieurs particules à la fois. Ce dernier phénomène peut être induit par l'écoulement et est irréversible.

3 Saucés de couchage du papier

Les saucés de couchage sont des suspensions concentrées utilisées dans l'industrie papetière pour améliorer les propriétés optiques et la qualité d'impression des papiers et des cartons. La formulation de ces suspensions est très complexe et composée de différents éléments fortement interactifs. Nous décrirons dans une première partie les saucés de couchage typiques, puis les différents types d'interactions existant dans ces suspensions. Une dernière partie sera consacrée aux comportements rhéologiques des saucés de couchage rapportés dans la littérature.

Les saucés de couchage sont des suspensions fortement interactives. Ces interactions induisent la formation d'une structure tridimensionnelle. Les propriétés rhéologiques des saucés de couchage sont donc contrôlées par la cinétique de structuration/déstructuration de la microstructure. L'amplitude des interactions entre les composants est donc le paramètre qui contrôle non seulement l'écoulement de la suspension durant le procédé, mais aussi la qualité du produit fini. Selon Engström et Rigdahl (1989), la formation d'une microstructure comme des agrégats peut induire l'apparition de raies et d'autres défauts à la surface du papier couché. Grön et Dahlvik (1997) ont montré l'influence des interactions sur la machinabilité (facilité à appliquer une fine couche à haute vitesse avec un haut taux de solide élevé sans qu'apparaisse de défauts à la surface du papier couché) et les propriétés finales

du papier en comparant deux types d'amidon cationique et anionique. L'amidon cationique, qui interagit très fortement avec les pigments, provoque la floculation par pontage de la suspension. Cette suspension présente une plus mauvaise machinabilité que la sauce de couchage composée d'amidon anionique. Cette détérioration est caractérisée par des raies à la surface du papier fini. Les auteurs ont montré que l'apparition de défauts est due au bris de la couche lors du nivellement pendant le procédé de couchage.

La formation d'une microstructure peut s'avérer avantageuse si elle est contrôlée (Persson et al., 1995). Les suspensions floculées présentent un taux de porosité très élevé après le séchage. Cette propriété permet d'augmenter le lustre du papier couché après calandrage. Engström et Rigdahl (1989) ont montré que, lorsque l'on augmente le degré d'agrégation dans une sauce de couchage, on améliore l'homogénéité de la couche et donc l'opacité et la brillance du produit fini.

En résumé, la formation d'une structure due aux interactions dans une sauce de couchage permet d'améliorer les qualités du papier couché mais peut également induire la formation de défauts lors du couchage. Il est donc important d'étudier le comportement rhéologique de ces suspensions en fonction des interactions entre les différents composants. Nous allons étudier dans un premier temps les interactions mises en jeu dans des sauces de couchage. Le second paragraphe présentera principalement une revue de la littérature du comportement rhéologique caractéristique de ce type de sauces de couchage.

3.2 Interactions

Comme il a été mentionné dans le paragraphe précédent, la formulation des sauces de couchage dépend de la qualité et des propriétés du papier couché que l'on veut obtenir et du procédé de couchage utilisé. Nous avons choisi d'étudier des sauces de couchage utilisées pour des applications d'impression offset. Le produit final doit avoir, outre une blancheur élevée, une bonne résistance à l'arrachage et une bonne rigidité. Ces sauces sont composées

de kaolin, d'un dispersant, d'un liant, un latex neutre, et d'un polymère hydrophile. Pour cette étude nous allons nous restreindre à deux polymères ayant des modes d'interactions avec le kaolin différents : la carboxyméthyle cellulose (CMC) et le polyvinyle alcool (PVA).

3.2.1 Le kaolin

Le kaolin est un minéral appartenant à la famille des silicates d'aluminium hydratés. Sa formule chimique est $(OH)_8 Si_4 Al_4 O_{10}$. Il contient environ 45% de SiO_2 , 37% de Al_2O_3 et quelques traces de TiO_2 , de Fe_2O_3 , de quartz et de mica. Les particules individuelles de kaolin en forme de plaquettes hexagonales sont en fait le résultat d'empilement de couches individuelles de silice et d'alumine alternées, de 7.2 Å d'épaisseur, reliées ensemble par des ponts hydrogènes. La nature chimique du kaolin entraîne une répartition complexe des charges à la surface des particules. Les faces basales des particules sont chargées négativement alors que les faces latérales sont chargées positivement lorsque les particules sont suspendues dans un milieu neutre ou acide et négativement à pH plus élevé. Il en résulte, pour des suspensions de suffisamment faible pH, des interactions complexes entre les particules. Selon Van Olphen (1977), à faible pH, l'attraction entre les faces et les côtés des particules de charge opposée induit la formation d'un réseau tridimensionnel du type "château de cartes". À force ionique élevée, les forces électrostatiques deviennent négligeable. Van Olphen a suggéré que les interactions entre les faces deviennent prépondérantes et que les particules s'empilent. Plus récemment, Tessier (1984, 1991) et Ramsay et Linder (1992), ont démontré l'existence de structures locales organisées appelé domaine. Ces domaines résulteraient d'empilements ordonnés de particules de kaolin.

3.2.2 Liant et co-liant

Le principal rôle des liants est d'assurer une bonne adhérence entre la couche et le papier et une bonne adhésion entre les pigments. De plus, le liant doit avoir une grande affinité avec l'encre, améliorer le lissé, la résistance à l'eau et aux huiles ainsi que la

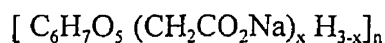
résistance à l'arrachage et la pliabilité du papier. Le choix du liant ou du co-liant et de leur concentration dépend donc du type de pigments utilisés, de la méthode employée pour coucher le papier et de la qualité du produit fini désirée. Le liant est de tous les composants des sauces de couchage le plus coûteux et peut modifier les interactions de manière marquée. L'étude des interactions entre le liant (et les co-liants) et le pigment est donc essentielle. Pour cette étude nous nous sommes restreints à l'étude d'un liant synthétique : un latex neutre de styrène butadiène et de deux co-liants hydrosolubles : la carboxyméthyle cellulose (CMC) et le polyvinyle alcool (PVA).

3.2.2.1 Le latex

Le latex le plus employé dans les formulations de sauce de couchage est le copolymère styrène butadiène. Ce copolymère est vendu en milieu aqueux sous forme de micelles stabilisées par des tensioactifs. Ces micelles sont des particules sphériques d'environ 0.1 à 0.2 μm de diamètre. Lorsque l'eau s'évapore, les micelles coalescent pour former une phase continue. En présence de pigments, des liaisons s'établissent entre les particules et entre les particules et le substrat. Les micelles sont hydrophobes, elles n'interagissent pas avec l'eau, mais peuvent avoir des affinités avec le pigment. En général, le latex utilisé dans les formulations de sauces de couchage est neutre et n'interagit donc pas avec le pigment et le polymère.

3.2.2.2 La carboxyméthyle cellulose (CMC)

La CMC est un polymère hydrosoluble utilisé dans les sauces de couchage comme agent de rétention d'eau et pour contrôler la viscosité. La CMC est un polyélectrolyte dont la formule chimique est donnée ci-dessous :

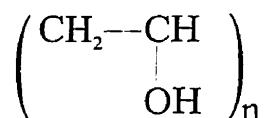


Les molécules de CMC interagissent avec les particules de kaolin ce qui peut induire

dans certains cas la floculation par pontage de la suspension. L'adsorption de la CMC sur les particules est due aux pontages hydrogènes entre le polyélectrolyte et les surfaces des particules de kaolin lorsque les charges sont écrantées. Järnström et al. (1987) ont montré que le degré d'adsorption de la CMC sur les particules augmente lorsque le pH diminue. Ce phénomène s'explique par la variation de la charge sur le côté des plaquettes.

3.2.2.3 Le polyvinyle alcool (PVA)

Le PVA est un polymère synthétique soluble dans l'eau dont la formule chimique est :



Ce polymère améliore de manière considérable la résistance du papier couché à l'huile, aux graisses et aux solvants organiques ainsi que la brillance et l'absorption de l'encre. Ce polymère présente d'excellentes propriétés d'adhésion avec la cellulose, principale composante du support de couche. Ce polymère interagit grâce à ces groupements hydroxyles par pontage hydrogène avec les groupements silanols et aluminols des particules de kaolin (Chang (1992)). Malgré toutes ces qualités, le PVA est très peu employé pour deux principales raisons: la première est son coût très élevé et la seconde est qu'il augmente de manière très importante la viscosité et l'élasticité des sauces de couchage et ceci même à très faible concentration.

3.3 Propriétés rhéologiques caractéristiques des sauces de couchage

Les sauces de couchage ont un comportement rhéologique complexe caractéristique des suspensions concentrées. En cisaillement simple, elles ont une contrainte seuil apparente à faible taux de cisaillement suivie d'une zone de rhéofluidifiante. À forte vitesse de cisaillement et dans certaines conditions de formulations, les sauces de couchage peuvent

être rhéoépaississantes (Engström et Rigdahl (1989)). Ces suspensions sont également thixotropes; Fadat et Rigdahl (1987) ont observé l'augmentation du module élastique en fonction du temps après un pré-cisaillement. Dans la plupart des cas, la viscosité en cisaillement simple des sauces de couchage est décrite par des modèles empiriques du type Bingham et Herschel Buckley.

La formation d'une structure due aux interactions entre les différents composants induit un comportement viscoélastique similaire à celui des gels. À basse déformation, les sauces de couchage ont un comportement élastique dominant. On observe pour les suspensions de kaolin un module élastique 3 à 10 fois plus élevé que le module visqueux suivant la formulation. Le module élastique croît très lentement avec la fréquence dans le domaine linéaire. À partir d'une déformation critique, le module élastique décroît tandis que le module visqueux reste constant; cette transition vers un comportement viscoélastique non linéaire est attribuée à la cassure du réseau et dépend donc des interactions mises en jeu (Engström et Rigdahl (1991)). La déformation critique est généralement très faible, de l'ordre de 1 % (Triantafillopoulos (1996)), et semble décroître avec la fréquence (Engström et Rigdahl (1991)). La formulation et la concentration des différents composants ont une très grande influence sur les propriétés rhéologiques des sauces de couchage. L'apparition de défauts à la surface du papier couché est souvent reliée au caractère viscoélastique des sauces de couchage. Lors du nivellement, la sauce de couchage induit une force qui tend à soulever la lame de dosage ou le rouleau de pré-dosage. Comme l'entrefer entre la lame et le papier est régulé de manière à être constant, on a apparition de vaguelettes à la surface du papier.

3.3.1 La fraction totale de solide

La fraction de solide est un des paramètres les plus importants dans les propriétés rhéologiques des sauces de couchage. Lorsque la fraction de solide augmente, le réseau est renforcé puisque les sites d'adsorption sont accrus. La viscosité, le caractère thixotrope et le module élastique augmentent tandis que la déformation critique caractéristique de la

transition vers le comportement viscoélastique non linéaire diminue. Engström et Rigdahl (1991) ont observé que le module élastique augmente avec l'inverse de la déformation critique au carré.

3.3.2 Le latex

Nous avons vu précédemment qu'il existe plusieurs types de latex et que le latex le plus employé dans l'industrie des sauces de couchage n'a d'affinité ni avec le pigment ni avec le polymère. L'effet observé sur les propriétés rhéologiques est seulement celui d'une charge inerte. L'ajout de latex, à une fraction de solide totale constante, augmente seulement la fraction maximale d'empilement ce qui a pour effet de diminuer la viscosité.

3.3.3 Le polymère hydrosolubles

Le type de polymère choisi dans la formulation des sauces de couchage joue un rôle fondamental dans le comportement rhéologique. Le degré et le mode d'adsorption du polymère hydrosolubles sont des paramètres essentiels. Plus le degré d'adsorption sera important plus le caractère élastique de la suspension sera élevé. L'augmentation de la masse moléculaire accentue les effets selon Fadat et Rigdahl (1987). Carreau et Lavoie (1991) ont observé que la contrainte seuil apparente augmente linéairement avec la concentration de polymère hydrosoluble à fraction de solide constante et ont constaté que les modules élastiques croissent avec un rapport G'/G'' constant. Fadat et Rigdahl (1987) ont constaté que les modules élastiques et visqueux augmentent avec la concentration de polymère, mais que le module élastique croît plus vite que le module visqueux. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'augmentation des sites d'adsorption.

3.3.4 Induction de structure lors de l'écoulement

Lavoie et Carreau (1995) ont observé expérimentalement que les modules

dynamiques et la viscosité augmentent à partir d'une déformation critique lors de mesure en oscillation et en fluage. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'induction d'une nouvelle structure par l'écoulement. Ce changement de microstructure est dû, selon les auteurs, à la modification des interactions entre les particules lorsque celles-ci sont suffisamment proches. Lavoie et Carreau (1995) ont proposé un modèle phénoménologique afin de décrire la contrainte de cisaillement des sauces de couchage:

$$|\sigma| = \sigma_o + \alpha_i |\dot{\gamma}|^p + \eta_\infty |\dot{\gamma}| \quad (28)$$

où σ_o est la contrainte seuil, $\alpha_i |\dot{\gamma}|^p$ la contribution de la contrainte due à la modification des interactions entre particules induit par la déformation à partir de la déformation critique. Les paramètres α_i et p sont ajustables et peuvent être déterminés indépendamment à partir des données obtenues en oscillation.

3.3.5 Conclusion

Les sauces de couchage sont des suspensions complexes dont les propriétés rhéologiques sont gouvernées principalement par les interactions entre les particules via les chaînes de polymère hydrophile adsorbées sur sa surface. Ses propriétés sont caractéristiques des suspensions concentrées de particules interactives: thixotropie, contrainte seuil et viscoélasticité non linéaire. Les propriétés rhéologiques ont une grande influence non seulement sur la machinabilité mais aussi sur les propriétés du papier couché. Hormis le modèle Herschel Buckley, aucun modèle rhéologique n'est rapporté dans la littérature. L'écoulement des sauces de couchage, dans le procédé, et plus spécialement sous la lame, est modélisé numériquement (Vidal (1996)), mais la viscosité des sauces de couchage est supposée newtonienne. Grön et Dahlvik (1997) ont montré l'importance de la viscoélasticité de ces suspensions lors du nivellement. Il est donc important de tenir compte de la viscoélasticité des sauces de couchage lors d'écoulement transitoire.

4 Objectifs

Nous avons vu dans la première partie que les suspensions composées de particules fortement interactives avaient un comportement rhéologique complexe. Les interactions entre particules engendrent la formation d'une structure tri-dimensionnel qui évolue en fonction du temps mais surtout en fonction de l'écoulement. D'un point de vue rhéologique, ce comportement se caractérise essentiellement par des propriétés viscoélastiques non linéaires. Les modèles structuraux apparaissent être les plus aptes à décrire ces comportements. Le modèle de Coussot et al. (1993) montre des résultats qualitatifs intéressants dans le cas des mesures effectuées en oscillations.

La seconde et la troisième parties de ce chapitre ont été consacrées aux suspensions de fumée de silice et les sauces de couchage. Les suspensions de fumée de silice interagissent de différentes manières en fonction de la nature du milieu environnant. Dans un milieu non polaire, les particules interagissent entre elles pour former un réseau. Les sauces de couchage sont plus complexes, mais ont des propriétés rhéologiques très semblables celles des suspensions de fumée de silice dans un milieu polaire. Elles possèdent toutes deux des modules élastiques très supérieures aux modules visqueux à faible amplitude de déformation et leur viscoélasticité devient non linéaire à partir d'une déformation critique faible.

L'objectif de cette thèse est de caractériser et de modéliser le comportement rhéologique des suspensions de fumée de silice et des sauces de couchage. Ce travail se décompose en trois articles:

L'objectif du premier article est de caractériser le comportement rhéologique des suspensions de fumée de silice en fonction des interactions entre particules. Le comportement viscoélastique non linéaire sera examiné et interprété en termes de modifications de la structure induite par les interactions. Les modèles d'Oldroyd modifié et de Coussot seront utilisés afin de décrire le comportement rhéologique observé.

Le second article a pour but de caractériser les propriétés rhéologiques des sauces de couchage et de comprendre comment les interactions entre les particules influencent ce comportement. Les propriétés rhéologiques étudiées en fonction de la concentration et de la nature du polymère hydrosoluble utilisé seront interprétées en fonction de l'évolution de la structure par l'écoulement.

L'objectif du troisième article est de proposer un modèle rhéologique basé sur la théorie des réseaux afin de décrire le comportement viscoélastique non linéaire des suspensions colloïdales. Ce modèle sera constitué d'un modèle mécanique du type Jeffreys et d'une équation cinétique permettant de décrire l'évolution de la structure durant l'écoulement. Dans cet article, trois équations cinétiques différentes seront testées. Les prédictions du modèle seront comparées aux résultats expérimentaux obtenus avec les suspensions de fumée de silice et les sauces de couchage.

CHAPITRE 2: SYNTHÈSE DES ARTICLES

Cette thèse est présentée sous la forme de trois articles. Le premier et le second articles ont pour sujet la caractérisation du comportement rhéologique des suspensions de fumée de silice et de sauces de couchage respectivement. Dans le troisième article, un nouveau modèle rhéologique est proposé afin de décrire le comportement des deux systèmes étudiés préalablement.

Les suspensions de fumée de silice possèdent des propriétés rhéologiques qui dépendent très fortement de la nature et de l'amplitude des forces interparticulaires. Dans un fluide non polaire, les particules interagissent entre elles par pontage hydrogène et forment un réseau tridimensionnel à très faible fraction massique alors qu'un fluide polaire interagit avec la surface des particules limitant ainsi les interactions particule/particule. La formation d'une microstructure, comme dans le cas des particules de fumée de silice suspendues dans un milieu non polaire, est responsable du comportement viscoélastique non linéaire à faible déformation. Les propriétés rhéologiques des suspensions de fumée de silice ont été étudiées en fonction de la taille, du traitement de surface et de la concentration de particules ainsi que de la polarité du milieu suspendant.

Lorsque le solvant polaire, ces suspensions ont des propriétés rhéologiques typiques des liquides viscoélastiques et peu de différences ont été observé entre les suspensions composées de particules ayant des traitements de surface différents. Ces comportements s'expliquent par les faibles interactions entre les particules dans le solvant polaire. Aucun comportement non linéaire n'a été observé dans la large gamme d'amplitude de déformation étudiée. Pour les suspensions suspendues dans un solvant non polaire, les modules élastiques et visqueux sont très sensibles à la déformation : le module élastique décroît avec la déformation à partir d'une contrainte critique alors que le module visqueux croît avec la déformation. Ce comportement viscoélastique non linéaire est également caractérisé par un signal réponse, en oscillation, de forme non sinusoïdale. Les modules élastiques et visqueux

qui ne dépendent que de la première harmonique du signal réponse n'ont plus un sens physique clair dans ce cas-ci. C'est pourquoi nous avons choisi d'interpréter les résultats en termes d'énergie dissipée. Contrairement aux matériaux linéaires, l'énergie dissipée obtenue à partir des résultats expérimentaux n'est pas une fonction quadratique de la déformation, mais augmentent (sur un graphe log-log) avec une pente supérieure à deux. Cet excès d'énergie dissipée dépend de la concentration de particules et du traitement de surface des particules. Dans le cas des particules hydrophiles (forte interaction entre particules), l'excès d'énergie dissipée augmente avec la concentration alors que dans le cas où les interactions entre particules sont plus faibles, l'excès d'énergie dissipée est moins important et l'effet de la concentration en particules beaucoup moins drastique. Cet excès d'énergie dissipée devient négligeable lorsque la suspension a été soumise préalablement à des amplitudes de déformation importantes. Le comportement non linéaire a donc été attribué à la cinétique destruction/ restauration de la microstructure induit par l'écoulement oscillatoire. De ce fait, plus les interactions entre particules sont importantes, plus l'excès d'énergie dissipée par la destruction de la structure est important et donc plus le comportement viscoélastique est non linéaire.

Les résultats expérimentaux ont été comparés aux prédictions des modèles de Coussot et d'Oldroyd modifié. Ces deux modèles permettent de décrire le comportement solide observé à basse amplitude de déformation et de prédire le comportement viscoélastique non linéaire comme notamment la distorsion de signaux mesurés. La décroissance du module élastique à partir d'une amplitude de déformation critique est correctement décrite par les modèles de Coussot et d'Oldroyd modifié, mais l'augmentation du module visqueux avec l'amplitude de déformation est seulement décrite que très qualitativement. Les valeurs du module visqueux prédites par le modèle de Coussot sont considérablement surestimées et le modèle d'Oldroyd modifié prédit des valeurs nulles de ce module pour des amplitudes de déformation inférieures à la déformation critique. Les deux modèles ne permettent donc qu'une description très qualitativement le comportement rhéologique des suspensions de fumée de silice dans le fluide non polaire.

Le second système étudié est une suspension industrielle concentrée principalement composée de particules de kaolin et utilisée dans l'industrie papetière pour améliorer les propriétés du papier. Les sauces de couchage ont un comportement rhéologique complexe qui résulte des interactions entre les différents composants de la suspension. Des études antérieures ont montré que les interactions entre particules sont prépondérantes mais que l'ajout de polymères hydrosolubles augmente de manière importante les propriétés viscoélastiques de ces suspensions. Les interactions induisent la formation d'une microstructure responsable du comportement viscoélastique non linéaire de ces suspensions. Ces propriétés rhéologiques non linéaires ont été étudiées à faible amplitude d'oscillation ainsi qu'en accroissement des contraintes pour deux types de polymères hydrosolubles différents: une carboxyméthyle cellulose et un polyvinyle alcool. Les propriétés rhéologiques ont été interprétées en termes de réorganisation de la microstructure des suspensions. Les sauces de couchage sont en fait une suspension de domaines dans lesquels les particules sont empilées les unes sur les autres. Le polymère hydrosoluble qui s'adsorbe sur les particules de kaolin stabilise stériquement la suspension et augmente l'ordre local à l'intérieur des domaines. L'importante rhéofluidifiante de ces suspensions, attribuée à l'orientation des domaines dans la direction de l'écoulement, augmente de manière non négligeable lorsqu'un polymère hydrosoluble est ajouté. Cet effet a été expliqué par la déformation des domaines facilitée par la meilleure stabilisation des particules de kaolin. Ce phénomène permet également d'expliquer le dépassement des contraintes observé lors des mesures en régime transitoire seulement en présence d'épaississant. En écoulement oscillatoire, le comportement viscoélastique des sauces de couchage est très similaire à celui des suspensions de fumée de silice dans de l'huile minérale. Un comportement solide à basse amplitude de déformation ainsi qu'une décroissance du module élastique à partir d'une déformation critique et un excès d'énergie dissipée ont également été observés. Ces phénomènes, impliquant des déformations beaucoup plus faibles que celles observées lors des dépassements des contraintes, ont été interprétés en termes de modification de la microstructure à l'intérieur des domaines.

Le comportement viscoélastique non linéaire observé est plus marqué dans le cas des suspensions contenant du polyvinyle alcool que dans celles contenant de la carboxyméthyle cellulose. Ce phénomène a été expliqué par une plus grande affinité des polymères neutres comme le polyvinyle alcool, à la force ionique considérée dans cette étude, pour les particules de kaolin et donc par une meilleure stabilisation stérique.

Nous avons vu dans les deux articles précédents que deux types de suspensions aussi différentes que des particules de fumée de silice dans de l'huile de paraffine et que les sauces de couchage ont des comportements rhéologiques très similaires qui peuvent être interprétés en termes de modification de la structure induite par l'écoulement. L'évolution de la structure par l'écoulement est en général modélisée par une équation cinétique, qui, couplée à un modèle mécanique, permet de prédire le comportement viscoélastique non linéaire de ce type de suspensions. Ce concept a été utilisé par Coussot et al. (1993), mais, comme nous l'avons montré dans le premier article, ne permet de décrire que très qualitativement le comportement des suspensions de fumée de silice. Dans ce dernier article, un modèle basé sur la théorie des réseaux est proposé afin de décrire les propriétés rhéologiques des systèmes étudiés dans les deux précédent articles. Ce modèle est constitué d'un modèle de Jeffreys modifié et d'une équation cinétique. Dans cet article, nous avons testé trois équations cinétiques différentes. La première équation suppose que la destruction de la structure est reliée à la vitesse de cisaillement. La seconde équation cinétique est très similaire à celle utilisée dans le cas des systèmes polymères et dépend des contraintes normales alors que, dans la dernière, la modification de la structure est due au taux d'énergie dissipée. Ces trois équations couplées avec le modèle de Jeffreys modifié permettent de décrire relativement bien le comportement viscoélastique non linéaire des suspensions de fumée de silice et des sauces de couchage comme les dépassements des contraintes en régime transitoire ou la distorsion des signaux en oscillations. Malgré tout, les prédictions du modèle avec l'équation cinétique dépendant de la vitesse de cisaillement montrent une influence beaucoup trop importante de la fréquence par rapport aux résultats expérimentaux obtenus. La seconde équation cinétique dépendant des forces normales prédit une augmentation de la déformation

critique avec la fréquence comme il est couramment observé dans le cas des polymères homogènes. Les résultats expérimentaux obtenus avec les suspensions de fumée de silice montrent l'effet inverse : la déformation critique décroît avec la fréquence. L'utilisation de l'équation cinétique dépendant du premier invariant des contraintes n'est donc pas appropriée à la prédiction du comportement viscoélastique non linéaire des deux systèmes étudiés. La dernière équation cinétique dépendant de l'énergie dissipée est donc la plus adaptée pour décrire les propriétés rhéologiques de ces systèmes. Toutefois, ce modèle n'est pas capable de prédire avec les mêmes paramètres le comportement rhéologique à la fois en régime transitoire et oscillatoire. Ceci peut être expliqué, comme nous l'avons mentionné dans le second article, par des modifications de la structure à des différents niveaux selon les régimes.

CHAPITRE 3 :**NONLINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOR OF
FUMED SILICA SUSPENSIONS**

Florence Yziquel, Pierre J. Carreau (✉), Philippe A. Tanguy
Centre de Recherche Appliquée sur les polymères, CRASP,
Department of Chemical Engineering, École Polytechnique,
P.O. Box 6079, Stn Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada

Cet article a été soumis à Rheologica Acta

Ce premier article a pour but de caractériser les propriétés rhéologiques des suspensions “modèles” de fumée de silice. Deux sortes de particules possédant différents traitement de surface ainsi que deux types de solvant ont été choisis pour étudier l’influence des interactions entre particules sur le comportement rhéologique de ces suspensions colloïdales.

1 Abstract

Suspensions of fumed silica exhibit a wide range of rheological properties depending on the nature and magnitude of the interparticle forces. In a nonpolar fluid, the particles interact through hydrogen bonding and can form a three dimensional network. Microstructure formation is responsible for the nonlinear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions, even at very small strain. These nonlinear rheological properties have been studied in small amplitude oscillatory experiments as a function of particle size, surface treatment of particles, suspending medium polarity and solids concentration. The non linear viscoelastic behavior is characterized by a non sinusoidal waveform of the signal response. For suspensions in a non polar fluid, both the elastic and viscous moduli are shown to be sensitive to the strain amplitude: the elastic modulus is decreasing with increasing strain whereas the loss moduli is initially increasing with strain. We have chosen to examine the dissipated energy which is clearly related to the breakdown of the suspension structure. A comparison of model predictions and the experimental data shows the limitations of these models recently proposed on the literature to describe the correct behavior of colloidal suspensions.

Key words: Fumed silica - colloidal suspensions - nonlinear viscoelasticity - rheological models

2 Introduction

The use of colloidal particles is common in several industries such as paints, foodstuffs and pulp and paper. The rheological behavior of the concentrated colloidal suspensions is very sensitive to the nature and the magnitude of the interparticle forces. If the attraction forces are larger than the repulsion and Brownian forces, particles can aggregate to form clusters. Ultimately growing clusters may result a three dimensional network of particles, yielding a gel structure. Colloidal gels have viscoelastic properties similar to polymer gels. Therefore, the scaling concepts which were developed by de Gennes (1979) can be applied to colloidal gels. Mall and Russel (1987), Buscall et al. (1988) and Chen and Russel (1991) applied these scaling concepts to study the effects of interparticle forces on the elasticity of flocculated suspensions. They have shown that the elastic modulus scales with the volume fraction ϕ with an exponent m : $G' \propto \phi^m$. The power-law exponent is related to the fractal dimension (Buscall et al. (1988)) and therefore depends on particle-particle interactions. For chemically limited aggregation (CLA), Brown and Ball (1985) calculated that $m = 4.5 \pm 0.2$. This growing mechanism is governed by a low sticking probability when there is a collision between diffusing clusters. The predicted value of m is in agreement with the measurements of Buscall et al. (1988) who obtained $m = 4 \pm 0.5$ for silica and polystyrene latex suspensions and of Khan and Zoeller (1993) who found $m = 4$ for fumed silica suspensions. For small amplitude oscillatory shear experiment, nonlinear effects have been reported. The limit of the linearity, γ_c , decreases with the volume fraction of particles following a power-law: $\gamma_c \propto \phi^{-1}$. Shih et al. (1990) for alumina gels and de Rooij et al. (1994) for latex suspensions measured an exponent equals to 2.1 and 2.3. Rueb and Zukoski (1997) observed experimentally that the exponent depends on the interparticles forces and obtained t values ranging between 4 and 0.7.

The scaling concept describes the static properties of a colloidal gel as a function of the volume fraction. The microstructure changes in response to stresses or strains. The rheological properties are governed by microstructure changes which result from the

competition between the break-down due to flow and the build-up due to the Brownian motion. This kinetics is responsible for the nonlinear rheological behavior. The microstructure can be characterized by a structural parameter ξ , where $\xi = 1$ for completely built-up structure and $\xi = 0$ for completely broken-down structure. The structural parameter evolution is described by a kinetic equation of the following form given by Barnes (1997):

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = a (1 - \xi)^{b+c} \xi \dot{\gamma}^d \quad (3.1)$$

where a , b , c and d are characteristic parameters of the material.

This method has been used to describe viscous thixotropic phenomena. Quemada (1977) applied this approach to blood and De Kee et al. (1983) to various food systems, but only few authors used this kinetic equation to describe viscoelastic effects. Leonov (1990) used a similar concept to describe the rheological behavior of highly filled polymers containing small interacting particles. Coussot et al. (1993) applied a modified Leonov model to describe the rheological properties of concentrated suspensions in a Newtonian solvent, in terms of a structural function. They assumed that the total stress contains two main contributions: a viscoelastic contribution, σ^e , from interactions between particles and a viscous one from the suspending medium:

$$\sigma = \sigma^e + \eta_m \dot{\gamma} \quad (3.2)$$

where η_m is the suspension viscosity without interaction.

The viscoelastic contribution is described by a Maxwell-type equation:

$$\frac{1}{G} \frac{\partial \sigma^e}{\partial t} + \frac{\sigma^e}{\eta(\xi)} = \dot{\gamma} \quad (3.3)$$

where G is the elastic modulus of the structure and $\eta(\xi)$ is the viscous term which depends on the structural factor ξ . This factor is proportional to the total number of bonds and can be determined from the following kinetic equation:

$$\chi(\xi, \dot{\gamma}) \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{1 - \xi}{\theta} = \xi \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} \quad (3.4)$$

where γ_c is the yield strain, θ a characteristic time and χ a kinetic function of the structural factor and the shear rate. The viscosity and the structural factor are related by the following empirical relation:

$$\eta(\xi) = \frac{G\theta}{f(\xi)} \quad (3.5)$$

with

$$f(\xi) = \frac{\xi^{1-n} - 1}{n} \quad (3.6)$$

where n is an empirical parameter. For steady state, with $n = 0$, equations 3.5 and 3.6 reduce to the Bingham model. Coussot et al. (1993) used a viscoelastic Maxwell model coupled with a kinetic equation to describe at once thixotropic effects and the yield stress of suspensions composed of strongly interactive particles. It is also possible to consider the yield phenomenon with simpler models using a yield stress parameter.

Oldroyd (1947) proposed a constitutive equation which considers a linear Hookean elastic behavior before yielding and a fluid behavior after yielding:

$$\begin{aligned} \sigma &= G\gamma, & |\sigma| < \sigma_o \\ \sigma &= \left(\frac{\sigma_o}{|\dot{\gamma}|} + \eta \right) \dot{\gamma}, & |\sigma| > \sigma_o \end{aligned} \quad (3.7)$$

in which G is the elastic modulus, σ_o is the yield stress and η is the viscosity after yielding.

Yoshimura and Prud'homme (1987) used this equation in term of strain with a Newtonian viscosity to model the response of oil in water emulsions to oscillatory deformations in the nonlinear regime. Doraiswamy et al. (1991) modified this equation substituting the Newtonian by a power-law viscosity to describe the rheological properties of a suspension with a yield stress.

These equations can be applied to a sinusoidal flow. When the strain amplitude applied is below the yield strain, the fluid does not flow but behaves like a Hookean solid. The elastic modulus is constant and the viscous modulus is equal to zero. When the strain amplitude exceeds the yield strain, the stress signal is divided in four parts as illustrated in Figure 3. 1 which compares the calculated with a typical signal response. In the first part, the strain amplitude is smaller than the yield strain, the suspension behaves as an elastic solid. In the second part, the strain amplitude becomes larger than the yield strain, the suspension flows and the signal is flattened. The two other parts of the signal are symmetric to the two first ones. The signal is not linear, but composed by several harmonics.

From the first harmonics of the output signal, Doraiswamy et al. (1991) proposed an extension of the Cox-Merz rule for the material with an apparent yield stress. They demonstrated for silicon particles dispersed in polyethylene that the steady shear and the complex viscosity can be superimposed if the complex viscosity is reported as a function of the strain rate amplitude $\omega\gamma^0$, for oscillatory shear data in the nonlinear domain. The modified Oldroyd model allows a good prediction of the rheological behavior of systems with yield stress in dynamic measurements. But as it does not include time-dependent effects, it is not therefore capable of describing thixotropic fluids.

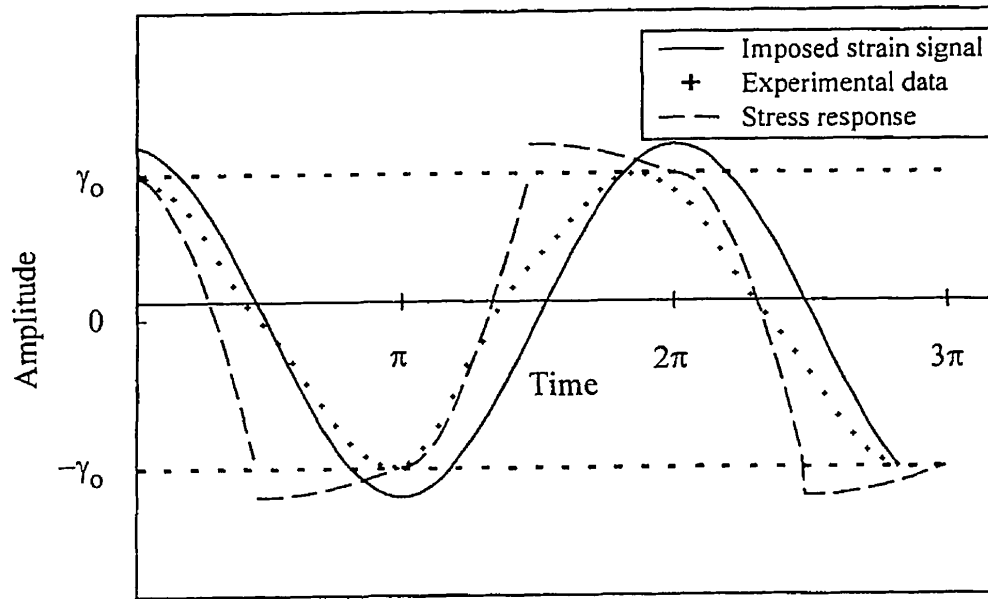


Figure 3.1: Comparison between the stress response of experimental data of A200 suspensions at mass 8.2 % calculated from the modified Oldroyd model ($\gamma_0 = 0.07$, $\gamma^0 = 0.032$, $n = 0$, $m/G = 0.5$ s and $\omega = 2\pi$ rad/s).

The Coussot et al. (1993) and the modified Oldroyd models predict distortions of the waveform of the output signal observed during oscillatory measurements in the nonlinear domain. Many authors report the existence of non sinusoidal waveform during dynamic measurements: Onogi et al. (1970) observed a nonlinear response for a carbon black suspension in polystyrene solutions and Komatsu et al. (1973) obtained similar results for semi-solid emulsions. These authors attributed this nonlinear viscoelastic behavior to yield stress.

3 Dissipated energy

The nonlinear behavior of materials in dynamic oscillations is characterized by a non sinusoidal waveform of the output signal as illustrated in Figure 3.1. This response can be decomposed in a Fourier series. When a strain $\gamma(t) = \gamma^0 \sin \omega t$ is applied, the stress response

is described by:

$$\sigma(t) = \gamma^o \sum_n (G_n \sin n\omega t + G_n \cos n\omega t) \quad (3.8)$$

For a linear viscoelastic material under small enough strain, the stress is linear with respect to the strain and only the fundamental harmonics (the elastic and loss moduli), are not equal to zero. For a nonlinear viscoelastic material, the stress response has higher harmonics. Onogi et al. (1970) and Komatsu (1973) observed that the output signal includes the fundamental components and the odd harmonics. The even harmonics can be observed in the case of molten polymers when there is wall slippage (Graham (1995) and Reimers and Dealy (1996)). In such cases, the waveform is no longer twofold symmetric. Contrary to the elastic and viscous moduli, the higher harmonics have no clear physical sense.

A Lissajous figure can be used to represent the variation of the stress versus strain. For a linear viscoelastic material, the Lissajous figure is an ellipse. When the material exhibits a nonlinear viscoelastic behavior, the Lissajous figure is characterized by a departure from the elliptic form. The dissipated energy can be calculated from the area of the Lissajous figure. The dissipated energy per a unit volume for one cycle is obtained from the relation:

$$E_d = \int_{cycle} \sigma d\gamma = \pi G'' \gamma^o{}^2 \quad (3.9)$$

For a linear viscoelastic material, G'' is independent of γ^o and the dissipated energy is a quadratic function of the strain amplitude.

Particle-particle interactions in concentrated suspensions can induce a network. The microstructure can then be ruptured during flow and restored again once at rest. This network is responsible for the non linearity observed when conducting small amplitude oscillatory experiments. The objective of this work is to examine the role of the interparticle interactions on the rheological behavior of sub-colloidal suspensions, especially on their nonlinear

viscoelastic properties during oscillatory measurements. Fumed silica suspensions are used for this purpose. Proposed models from the literature are used to describe the suspension rheological behavior and the results of experimental and theoretical studies are compared and discussed.

4 Experimental

Fumed silica particles are colloidal particles whose physico-chemical properties are well known (Einsenlauer and Killmann (1980), Degussa (1989)). These particles are used in many industrial applications as reinforcing fillers and thixotropic and rheology control agents. They are available in various sizes and with a wide variety of surface treatment. Three different fumed silica particles and two different suspending fluids have been used in this study. Fumed silica particles Aerosil A300, A200 and R974 (Degussa Corporation) have been selected. These colloidal particles are prepared by flame hydrolysis of silicon tetrachloride. Silanol groups are generated on the fumed silica surface. The irreversible aggregates, linked by bonds which are too strong to be broken, are formed during the fabrication process. Aerosil A300 and A200 particles have a diameter of 7 and 12 nm respectively. They are hydrophilic fumed silica with surface silanol groups that can participate in hydrogen bonding. Aerosil R974 particles have a diameter of 12 nm and are hydrophobic: a significant fraction of silanol groups have been substituted by methyl groups by adding dimethyl-dichlorosilanes during the hydrolysis process.

The fumed silica particles were mixed in two different fluids: a paraffin oil (Anachemia) and a polypropylene glycol (ARCO PPG, Chemcentral). These fluids are Newtonian with a viscosity at 25°C of 0.07 and 0.64 Pa.s respectively. The paraffin oil is a nonpolar fluid with no hydrogen bonding capacity. On the other hand, the polar polypropylene glycol (PPG) can form bonds through its terminal OH groups.

Since the paraffin oil has no hydrogen bonding capacity, the particles can only

interact between themselves. These interactions are stronger for the hydrophilic particles than for the hydrophobic fumed silica which has less silanol groups on their surface. The PPG is strongly polar and can interact with the silanol groups of the fumed silica. The interactions between the particles and the suspending medium dominate. Thus, with the various suspensions prepared, three levels of interactions between particles can be investigated, namely: strong ones for the suspensions of hydrophilic A200 and A300 fumed silica in paraffin oil, medium for hydrophobic R974 fumed silica in paraffin oil and weak interactions for suspensions of hydrophilic A200 and hydrophobic R974 fumed silica in PPG.

The fumed silica particles were first dried under vacuum at a temperature of 80°C for a week to remove adsorbed water. The suspending fluid was added to the fumed silica particles and mixed for ten minutes. The suspensions in paraffin oil were homogenized by ultrasound for 5 minutes. The suspensions with PPG were placed under vacuum at room temperature for three to ten days to remove the air bubbles. The concentrations of fumed silica used ranged from 7.0 to 14.5 % by mass.

Dynamic measurements were conducted on two different rheometers: a stress controlled rheometer (Bohlin CVO) and a strain controlled rheometer (Bohlin VOR). Two cone and plate geometries were used: 50 mm diameter and a cone angle of 4 degrees for the CVO and 30 mm diameter and a cone angle of 5.2 degrees for the VOR. Measurements were also carried out with two standard Couette geometries: C14 and C25 with a gap of 0.75 and 1.25 mm respectively. These last geometries were used to study the less concentrated suspensions and PPG based suspensions. All measurements were carried out at 25 °C. In all cases, the samples were allowed to rest, before any measurements, until the elastic modulus reached a plateau at very low strain. The results were checked on the two rheometers. The data reported were reproducible with a relative error of less than 15%. These two rheometers were used to make sure that the observed phenomena are real rheological effects and not experimental artefacts. For some highly elastic suspensions, the torsion bar of the VOR rheometer was not stiff enough, which could cause some extra distortion of the output signal.

However, no significant differences were observed between the output of the VOR and CVO rheometer, the latter being not limited in terms of bar torsion rigidity.

For concentrated suspensions, an apparent slip may be triggered near the wall by the higher velocity gradient or shear stress. The local concentration of the suspended particles is lower at the wall than in the bulk. Yoshimura and Prud'homme (1988) showed that wall slip phenomena can induce nonlinear waveform signals. According to Hatzikiriakos and Dealy (1991), in the case of polymer melts, slip is responsible for the nonlinear output signal. We do not believe that wall slip may explain the distortions reported here at very small strains, as we obtained the same results using the two rheometers with different gap geometries. Cracks were sometimes observed for the suspensions of the A200 and A300 particles in the paraffin oil at high strain amplitude ($\gamma^o > 0.05$ for 14.5 mass % suspensions to $\gamma^o > 0.1$ for 8.2 mass % suspensions) limiting the range of the applied strain amplitude studied. Due to fracture in the test sample, no steady state shear measurements could be carried out for these suspensions.

The rheometers are equipped with a data acquisition system for the dynamic measurements signals. These signals are then processed to calculate the first harmonics of the output signal. This analysis, however, only holds for a linear material. In this study, the output signal was recorded and treated separately.

5 Results and discussion

5.1 Nonlinear behavior

Oscillatory measurements are suitable tests to characterize the elasticity related to the microstructure of a material. This technique is used normally under sufficient small strain amplitude to obtain a linear response. For classical polymeric systems, the linear domain can extend to strains of order unity. For suspensions, the range of the linear strain domain drops by orders of magnitude and sometimes it is not experimentally accessible. In such a case, one must study the nonlinear viscoelastic behavior and to relate the rheological properties to the evolution of the suspension microstructure.

Dynamic measurements data on 8.2 mass % suspensions of A200, A300 and R974 particles in paraffin oil are reported in Figure 3.2. This figure shows the elastic and loss moduli as a function of the strain amplitude at 1 Hz. The elastic modulus is shown to decrease rapidly above a strain exceeding 0.03 for A200 and A300 particles and 0.012 for R974 particles whereas the loss modulus increases initially with strain amplitude. The nonlinear viscoelastic response shown in Figure 3.2 is typical of suspensions. A similar behavior was observed by Frith and Mewis (1987) for suspensions of PMMA particles in decalin and exsol, by Tadros and Hopkinson (1990) for a PS latex dispersion and by Jones et al. (1991) for stearyl coated silica particles in cyclohexane. No linear regime is shown as the loss modulus increases with strain amplitude whereas the elastic modulus decreases. Therefore, the modulus values reported can only be considered as apparent values. The effect of the particle sizes was studied using the A200 and A300 particles which have diameters of 12 and 7 nm respectively, suspended in paraffin oil at a mass fraction of 8.2%. The plateau value of the elastic modulus is the same for the two suspensions. The A300 suspension appears to be slightly more resistive to strain. The A300 suspension loss modulus is smaller than for the A200 suspension but increases more rapidly with strain amplitude. The effect of surface treatment was studied using the two different types of fumed silica particles

in paraffin oil. A200 and A300 particles are the hydrophilic fumed silica with surface silanol groups, whereas the R974 corresponds to the hydrophobic fumed silica where many of the silanol groups were replaced by methyl groups. The elastic modulus of the A200 and A300 suspensions are shown to be considerably higher than that of the R974 suspension and the R974 elastic modulus starts to drop at a smaller strain amplitude than the A200 and A300 moduli. The loss modulus increases with strain amplitude in the three cases, but it is less important for the R974 suspension. For the three suspensions, the elastic effects dominate the viscous ones.

The dynamic moduli of the A200 and R974 versus frequency were measured at a small strain amplitude ($\gamma^o = 0.01$ and $\gamma^o = 0.001$ respectively). The elastic modulus of the A200 suspension is observed in Figure 3.3 to be flat and almost independent of the frequency, indicating a gel-like behavior. The properties of the A300 suspension were similar to those of the A200 suspension (data not reported). For the R974 particles in the paraffin oil, the elastic modulus is shown to increase slightly with frequency. The paraffin oil is a nonpolar solvent and then cannot interact with the fumed silica particles. The particles interact only between themselves and form a three dimensional network. The A200 suspension has the highest modulus, whereas the R974 suspension has the smallest elastic modulus because the particles have fewer silanol groups. The loss modulus is almost independent of the frequency, except for the A200 suspension at high frequency, which shows a clear increase.

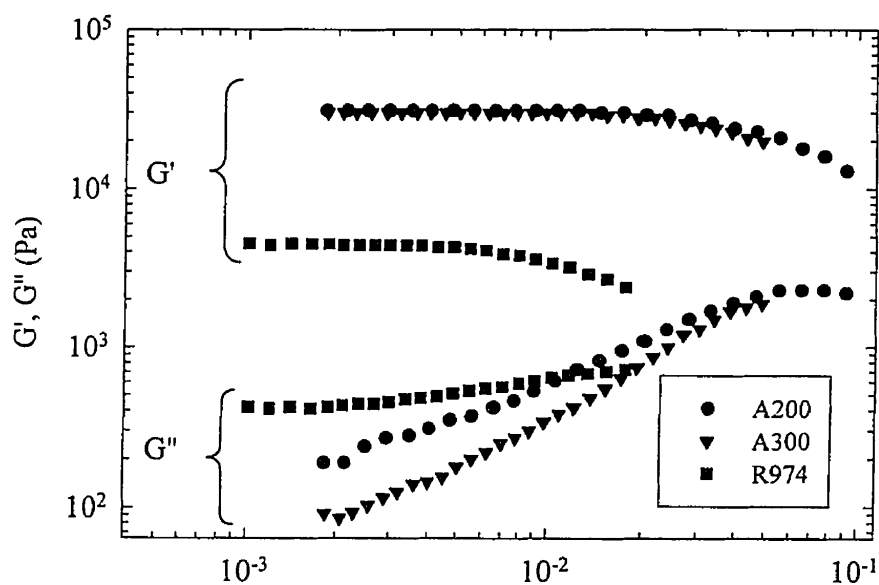


Figure 3.2: Variation of the elastic and loss moduli with strain amplitude for 8.2 mass % suspensions of A200, A300 and R974 in paraffin oil ($\omega = 6.28$ rad/s).

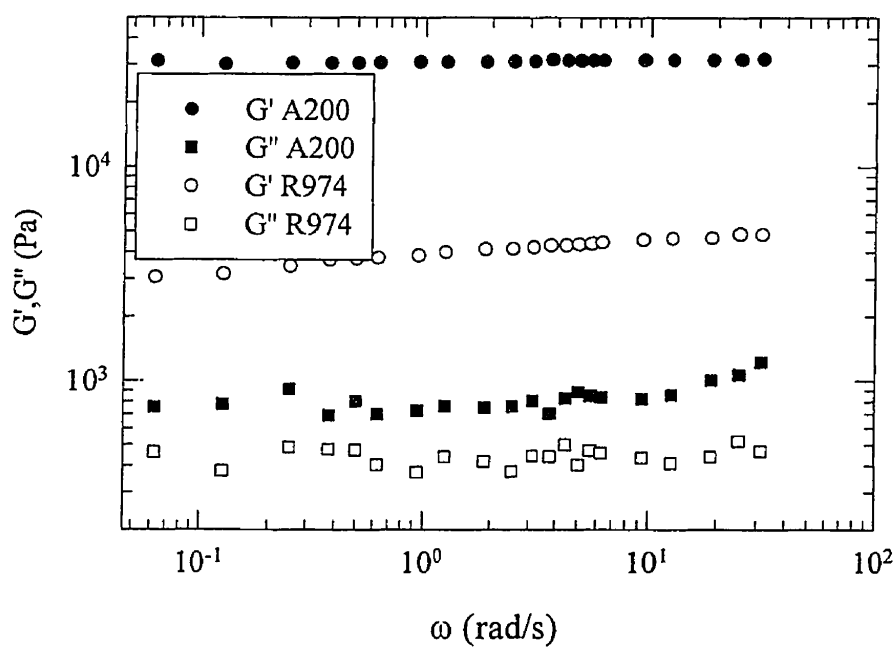


Figure 3.3 : Variation of the elastic and loss moduli with frequency for 8.2 mass % suspensions of A200 and R974 in paraffin oil.

The nonlinear viscoelastic behavior is also characterized by a distortion of the output signal response as shown in Figure 3.1 for a suspension of A200 in paraffin oil. These input and output signal can be represented using the Lissajous diagram as exhibited in Figure 2.4 for the suspension of A200 and R974 in paraffin oil with different strain amplitudes. These figures compare the strain versus stress signals observed with the imposed strain rheometer (VOR) and the stress imposed rheometer (CVO). The Lissajous diagrams obtained from both rheometers are also identical. In the A200 case, for a strain amplitude less or equal to 0.01, the strain and the stress signals are superimposed and the Lissajous figure is a straight line. This behavior is a characteristic of a Hookean solid. For strain amplitudes above the 0.01, the output signals deviate from the sinusoidal waveforms, the distortions increasing with strain amplitude. Figure 3.4 d) exhibits the Lissajous figure for the R974 suspension. Contrary to the A200 particles suspension, the output signal is only weakly distorted at high strain. The Coussot et al. and the modified Oldroyd model predictions are compared with the experimental data on these Lissajous diagrams. The model parameters are given in Table 3.1. For the Coussot et al. model, we assumed that the kinetic parameter is constant and equal to 1 during the oscillatory measurement as proposed by Coussot et al. (1993). In all cases, except for the modified Oldroyd model predictions shown in Figure 3.4 a), the models predict a much larger distortion of the ellipse compared with the experimental data. This is indicative that the models predict a too large viscous contribution. In figure 3.4 a), the modified Oldroyd model predict a purely elastic behavior below the yield strain, whereas the Lissajous diagram calculated with Coussot et al. model gives an ellipse characteristic of a viscoelastic material. The Lissajous diagrams obtained with the models in Figure 3.4 b), predict more distorted and larger ellipses than observed experimentally. The modified Oldroyd model predictions show clearly a larger viscous contribution than the Coussot et al. model (larger surface area). The differences between the two model predictions become smaller in the case presented in Figures 3.4 c) and d), but the two models predict ever a more important viscous contribution than observed experimentally.

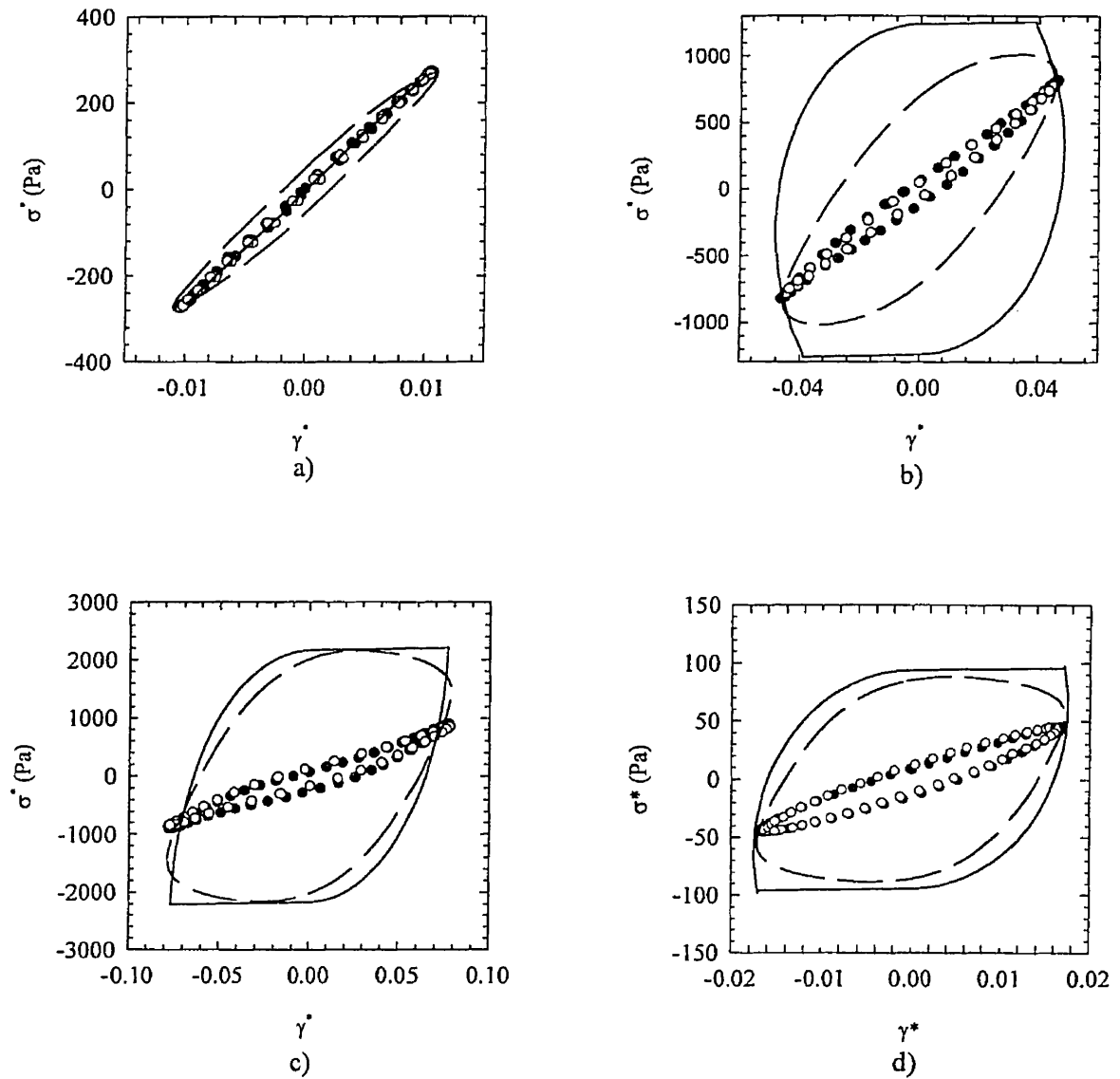


Figure 3.4 : Lissajous figures for different strain amplitudes for 8.2 mass % suspensions of A200 and R974 in paraffin oil ($\omega = 6.28$ rad/s). Comparison between the signal observed with a imposed strain rheometer (○), a stress imposed rheometer (●) and the Coussot et al (—) and the modified Oldroyd (---) model predictions; a) A200, $\gamma^o = 0.01$; b) A200, $\gamma^o = 0.04$; c) A200, $\gamma^o = 0.07$ and d) R974, $\gamma^o = 0.02$.

The dissipated energy per a unit volume for one cycle can be determined from these Lissajous figures. Figure 3.5 reports the variation of the dissipated energy as a function of the strain amplitude for suspensions of A200, A300 and R974 in paraffin oil. As shown before, both rheometers give the same results and the dissipated energy increases as a function of the strain following a power law: $E_d \propto \gamma^{2-d}$ in the range of strain amplitude investigated. Contrary to a linear viscoelastic material, the slope of the energy versus strain amplitude is not quadratic. For the A200 suspension, the measured slope is 2.43 ± 0.05 . This result implies that this suspension is more dissipative than a linear material. The slope of the energy versus strain obtained on the log-log plot is of 2.63 ± 0.07 for the A300 suspension. This value is greater than 2.43 ± 0.05 measured for the A200 suspension at the same mass fraction. As expected, the break-down of the small particle network is slightly more rapid, hence explaining the larger dissipation rate. The dissipated energy was determined for the R974 suspension. As for the other suspensions, we obtained a straight line, but the slope equals to 2.04 ± 0.05 . The energy dissipated for the R974 suspension increases at a slower rate compared to the energy dissipated for suspensions composed of strongly interactive particles.

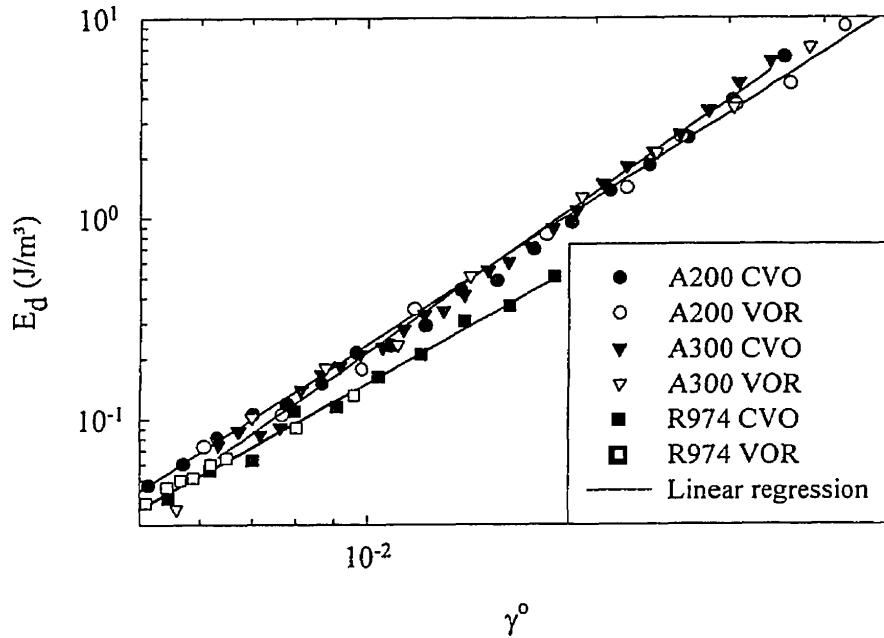


Figure 3.5 : Variation of the dissipated energy per unit volume with strain amplitude for 8.2 mass % suspensions of A200, A300 and R974 in paraffin oil ($\omega = 6.28$ rad/s).

Figure 3.6 a) reports the up and down strain sweep experiments for the A200 suspension in paraffin oil at a mass fraction of 8.2%. For the upward curves, the experimental time for each data was long enough so that steady state was attained, whereas for the downward curves, the time was sufficiently small so that the suspensions have no time to restructure. The measurements were carried out for strain amplitudes ranging from 0.005 to maximum strain amplitude values equal to $\gamma^\circ = 0.01$, $\gamma^\circ = 0.05$ and $\gamma^\circ = 0.1$. For the first curve corresponding to $\gamma^\circ = 0.01$, the upward and downward dynamic moduli are superimposed, whereas for the second and third experiments, the moduli are different for the upward and downward strain sweeps. For the downward curve, the elastic and loss moduli strongly depend on the maximum strain amplitude. The larger the maximum strain, the larger the decrease in the elastic modulus and the loss modulus as compared to the upward value.

Figure 3.6 b) reports the dissipated energy versus the strain amplitude relation

calculated from the signals obtained from the up and down strain sweep data shown in Figure 3.6 a). The slope of energy versus strain corresponding to the upward strain sweep is 2.43 ± 0.05 as obtained before. For the maximum strain $\gamma^o < 0.01$, the upward and downward curves are superimposed, whereas if the maximum strain is superior to the critical value ($\gamma^o \approx 0.03$), the downward curves are different from the upward curves and the slope is now close to 2 (2.04 ± 0.05).

We believe that the increase of the loss modulus with the strain amplitude is due to the break-down of the structure. At small strain amplitude, the Brownian motion is able to restore the structure to the equilibrium value during the oscillation cycle. Therefore, the elastic modulus remains constant and the upward and downward strain sweep data are superimposed. Beyond a strain amplitude of a 0.01, the structure break-down caused by the strain amplitude becomes significant and the Brownian motion is no longer capable of restoring the microstructure. Then the elastic modulus decreases and the loss modulus continues to rise with strain amplitude. The larger the strain is, the faster the suspension structure is broken down and the more pronounced is the elastic modulus decrease. During the downward strain sweep, the strain is not large enough to break down the interparticles or cluster bonding. Therefore, the loss modulus becomes approximately strain independent and, as expected, the dissipated energy becomes quadratic with respect to the strain. We can conclude that the observed power-law exponent of the energy versus strain curve superior to 2 is due to an additional energy dissipation caused by the break-down of the suspension microstructure. The same argument can explain the weaker exponent obtained for the R974 particles in paraffin oil. Because of the prior surface treatment, the R974 particles interact less than the A200 and A300 particles and the dissipated energy increases less rapidly with strain amplitude. As the rheological characterization of concentrated suspensions which have an apparent yield stress is very difficult (crack at moderate strain and no linear viscoelasticity), the measurement of the slope of the dissipated energy, or the loss modulus, versus the strain allows for a quantitative determination of the suspension interactions.

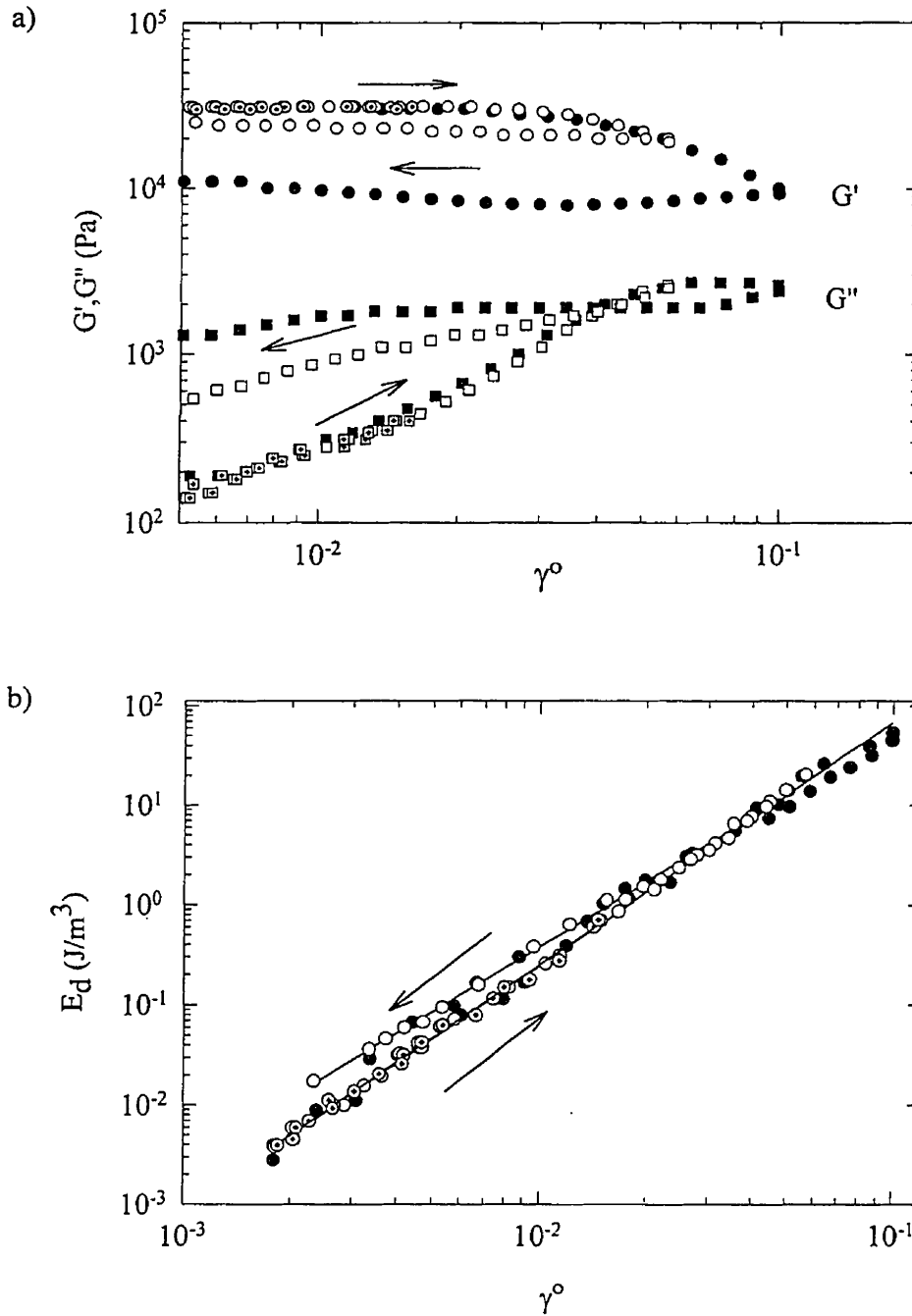


Figure 3.6 : Dynamic moduli and dissipated energy for the 8.2 mass % suspension of A200 in paraffin oil for up and down strain sweeps with three different maximal strain amplitudes: (\circ , \square) $\gamma_{max}^o = 0.10$; (\bullet , \blacksquare) $\gamma_{max}^o = 0.05$; (\oplus , \boxplus) $\gamma_{max}^o = 0.01$ and (—) linear regression; a) variation of the elastic and loss moduli; b) variation of the dissipated energy.

5.2 Suspending fluid effect

The nature of the suspending fluid plays a major role in the rheological properties of the fumed silica suspensions. The loss and elastic moduli versus frequency of the 8.2 % mass of A200 and R974 suspensions in polypropylene glycol are shown in Figure 3.7. In contrast to the experimental data for suspensions in the paraffin oil, there are only weak differences between the viscoelastic behavior of the two suspensions. The dynamic moduli of the A200 suspension are larger than those for the R974 suspension. This is due, as mentioned before, to the particle/ particle interactions in the case of A200 particles which form larger aggregates than the R974 particles. We observe now that the moduli are strongly dependent on the frequency and that the loss modulus is greater than the elastic modulus as expected for a typical viscoelastic liquid. As the polypropylene glycol is a polar fluid, it can interact with the particles through hydrogen bonding. The silanol groups at surface of the particles interacting with the fluid cannot interact with the silanol groups of the other particles and a network cannot be formed at this concentration level. The dissipated energy versus strain curve for the suspension in polypropylene glycol was found to be quadratic which is typical of a linear viscoelastic system.

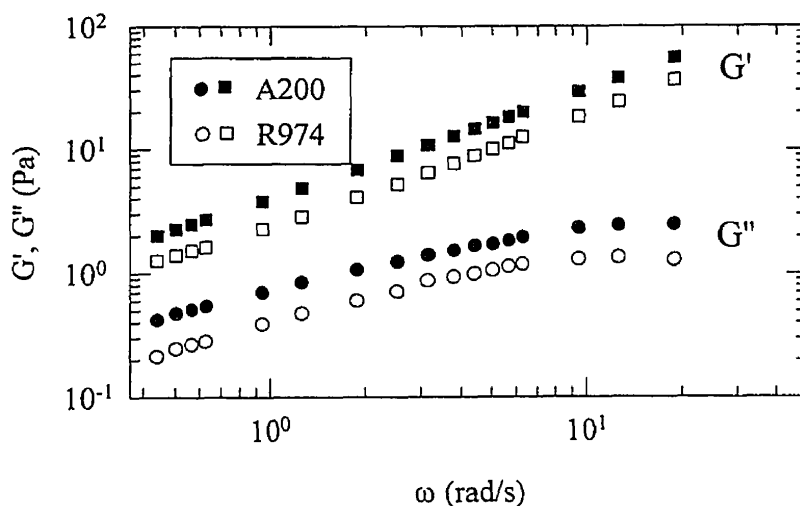


Figure 3.7 : Variation of the elastic and viscous moduli with frequency for 8.2 mass % suspensions of A200 and R974 in PPG.

5.3 Effect of solids concentration

The reduced elastic and viscous moduli versus reduced strain amplitude at constant frequency for the A200 and R974 particle suspensions in paraffin oil are reported in Figures 3.8 and 3.9 for different mass fractions. Reduced dynamic moduli are plotted as functions of a reduced strain. The moduli are divided by the elastic modulus value at limiting zero strain amplitude and the strain amplitude by the critical strain. The elastic moduli and the critical strain values are given in Table 3.1. We observe that the reduced elastic modulus is independent of the mass fraction for the two types of suspensions. The reduced loss modulus for the A200 particles suspensions (Figure 3.8) is a function of the solids concentration and increases more rapidly with strain amplitude when the solids concentration is increased, whereas the reduced viscous modulus for the R974 suspensions (Figure 3.9) is independent of the mass fraction. The Coussot et al. and the modified Oldroyd model predictions are compared with the experimental data in Figures 3.8 and 3.9. The model parameters were obtained from the best fit of the elastic modulus data and are reported in Tables 3.1 and 3.2. The modified Oldroyd model predicts a constant elastic modulus and a zero value for viscous modulus up the yield strain. Above the yield strain, the elastic modulus decreases with strain whereas the viscous modulus increases up to a maximum and decreases with strain amplitude. For the chosen parameters, the modified Oldroyd model predicts well the decrease of the elastic modulus, but overestimates the viscous modulus. The elastic modulus predicted by Coussot et al. model shows an excellent agreement with the experimental data, but the model predicts a too large viscous contribution.

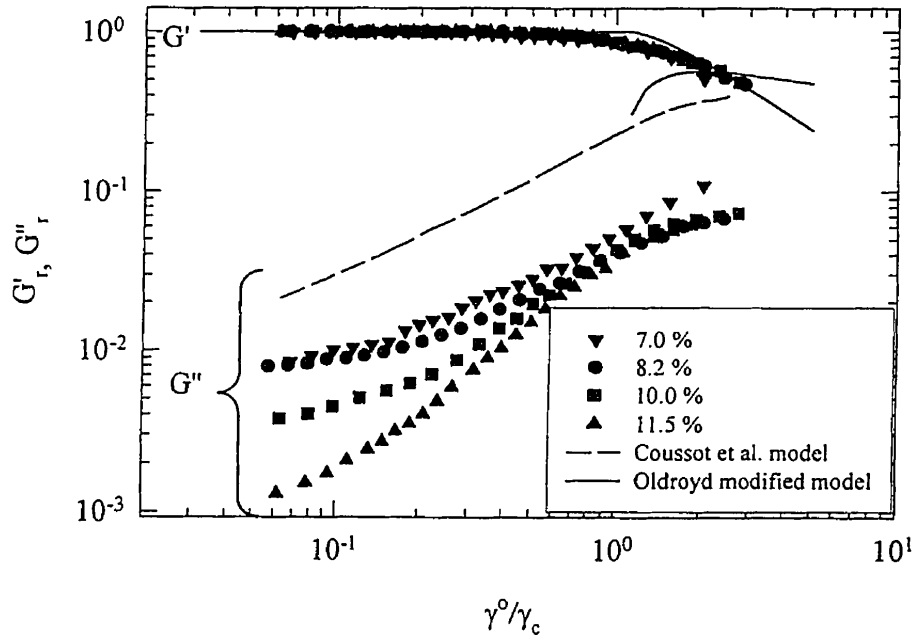


Figure 3.8 : Variation of the reduced elastic and loss moduli with reduced strain amplitude for A200 suspensions in paraffin oil at different mass fractions ($\omega = 6.28$ rad/s).

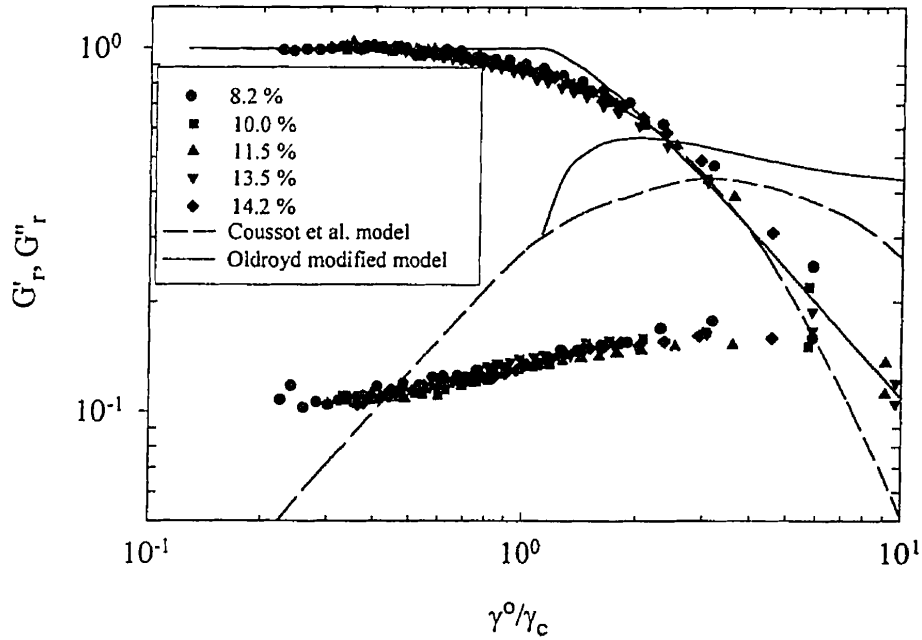


Figure 3.9 : Variation of the reduced elastic and loss moduli with reduced strain amplitude for R974 suspensions in paraffin oil at different mass fractions ($\omega = 6.28$ rad/s).

Tableau 3.1: Elastic modulus at the plateau and the critical strain for the A200 and R974 suspensions.

Suspensions in paraffin oil	G (kPa)	γ_c
7.0 % A200	15.6	0.032
8.2 % A200	31	0.032
10.0 % A200	64.2	0.032
11.5 % A200	140	0.032
8.2 % R974	4.7	0.012
10.0 % R974	11.5	0.0093
11.5 % R974	19	0.0088
13.5 % R974	32.5	0.008
14.2 % R974	51.4	0.0076

Tableau 3.2: Parameters of Coussot et al. and modified Oldroyd models used to predict the rheological behavior.

Suspensions in paraffin oil	θ (s)	χ	m/G (s ^{n})	γ_0	n
8.2 % A200	0.16	1	0.5	0.032	0
8.2 % R974	0.11	1	0.5	0.012	0.012

Figures 3.10 a) and b) report the variation of the elastic modulus at the plateau and the critical strain as a function of the solids concentrations. For the A200 suspensions, a power-law exponent (slope of the log-log plot) $m = 4.2 \pm 0.2$ for the elastic modulus and $t = 0$ for the critical strain is obtained. These results are in agreement with the literature results (Khan and Zoeller (1993)) and this behavior corresponds to chemically limited

aggregation interaction type. For the R974 suspensions, $m = 3.9 \pm 0.1$ and $t = -1.6 \pm 0.2$ are obtained. For the exponent of the elastic modulus, this result can be explained by the structure of the R974 suspensions which is less dense than the structure of the A200 suspensions. The probability of sticking when there is a collision between two clusters is weaker. Similar results were found by Tadros and Hopkinson (1990). The m and t exponents obtained increase with interparticles interactions. The elasticity increases more rapidly and the network becomes more resistive with volume fraction for the suspensions composed by the strong interactive particles than for the hydrophobic suspensions. These results are in contradiction with those found by Rueb and Zukoski (1997) for colloidal gels consisting of sterically stabilizer silica particles for different strength of interparticle attraction. They obtained lower values of m and t when the attraction forces between particles increased.

Figures 3.11 a) and b) show the variation of the dissipated energy versus strain for different solids concentrations in mineral oil for the A200 and R974 suspensions respectively. The slope of the straight line increases with solids concentration from 2.33 to 3.34 for the A200 suspensions, whereas this slope remains constant for the R974 suspensions at about 2. The excess of dissipated energy is due to the break-down of the suspension microstructure. Hence the rate of the dissipated energy may be related to the total number of bonds between particles which can be broken. This number depends on solids concentration and average number of bonds per particle. The elastic modulus of the A200 and R974 fumed silica suspension in paraffin oil scales with volume fraction at an exponent m . According to Buscall and Mills (1988) this exponent is related to the fractal dimension:

$$m = \frac{3 + d_{chem}}{3 - d_f} \quad (3.10)$$

where d_{chem} is the chemical length and d_f the fractal dimension. According to Potanin (1991) the ratio d/d_{chem} can be considered as an invariant. He proposed $d_f/d_{chem} = 3/2$ for a three dimensional network.

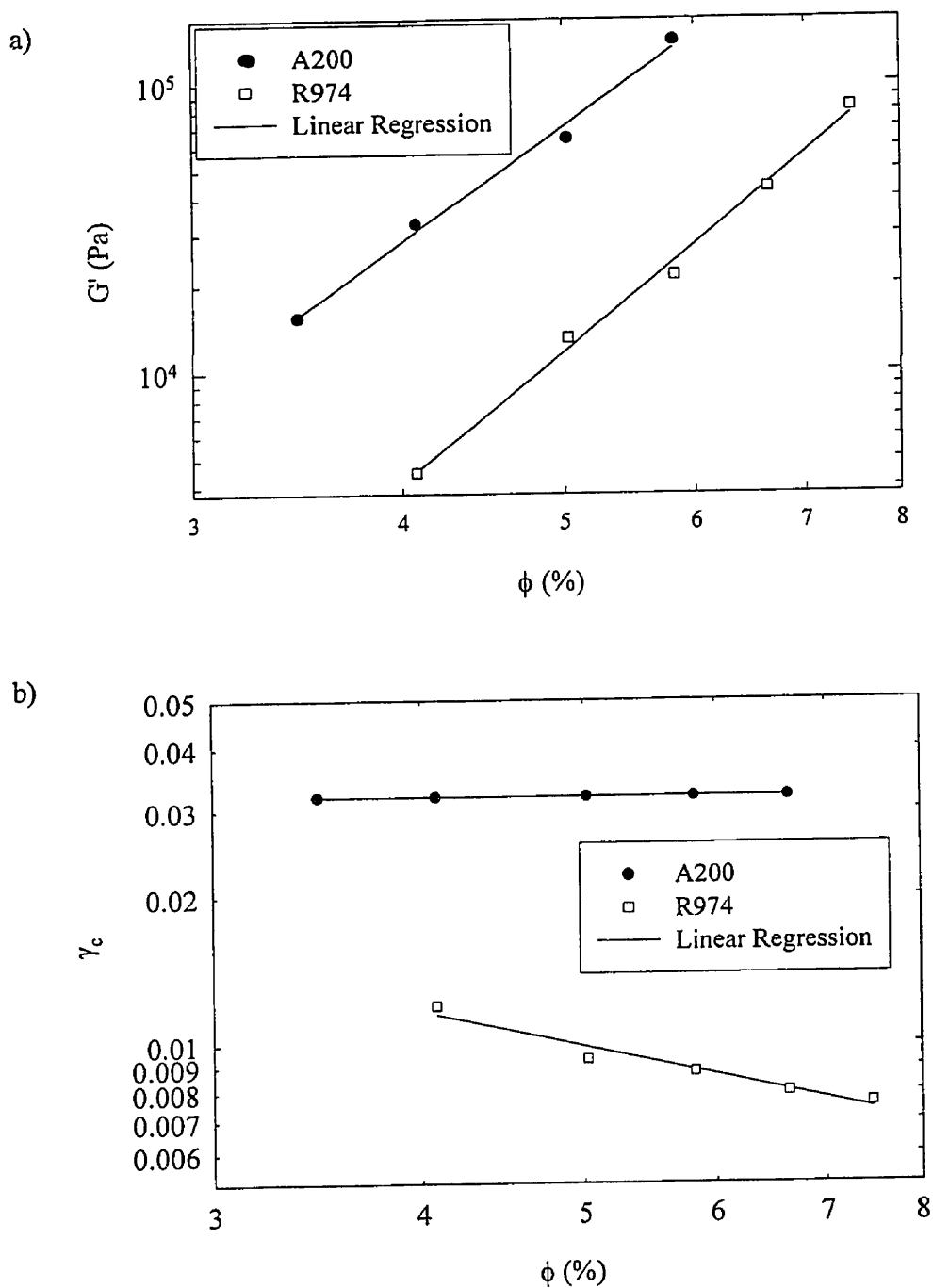


Figure 3.10 : Dependence of the elastic modulus at the plateau and the critical strain on the volume fraction for A200 and R974 suspensions in paraffin oil; a) elastic modulus; b) critical strain.

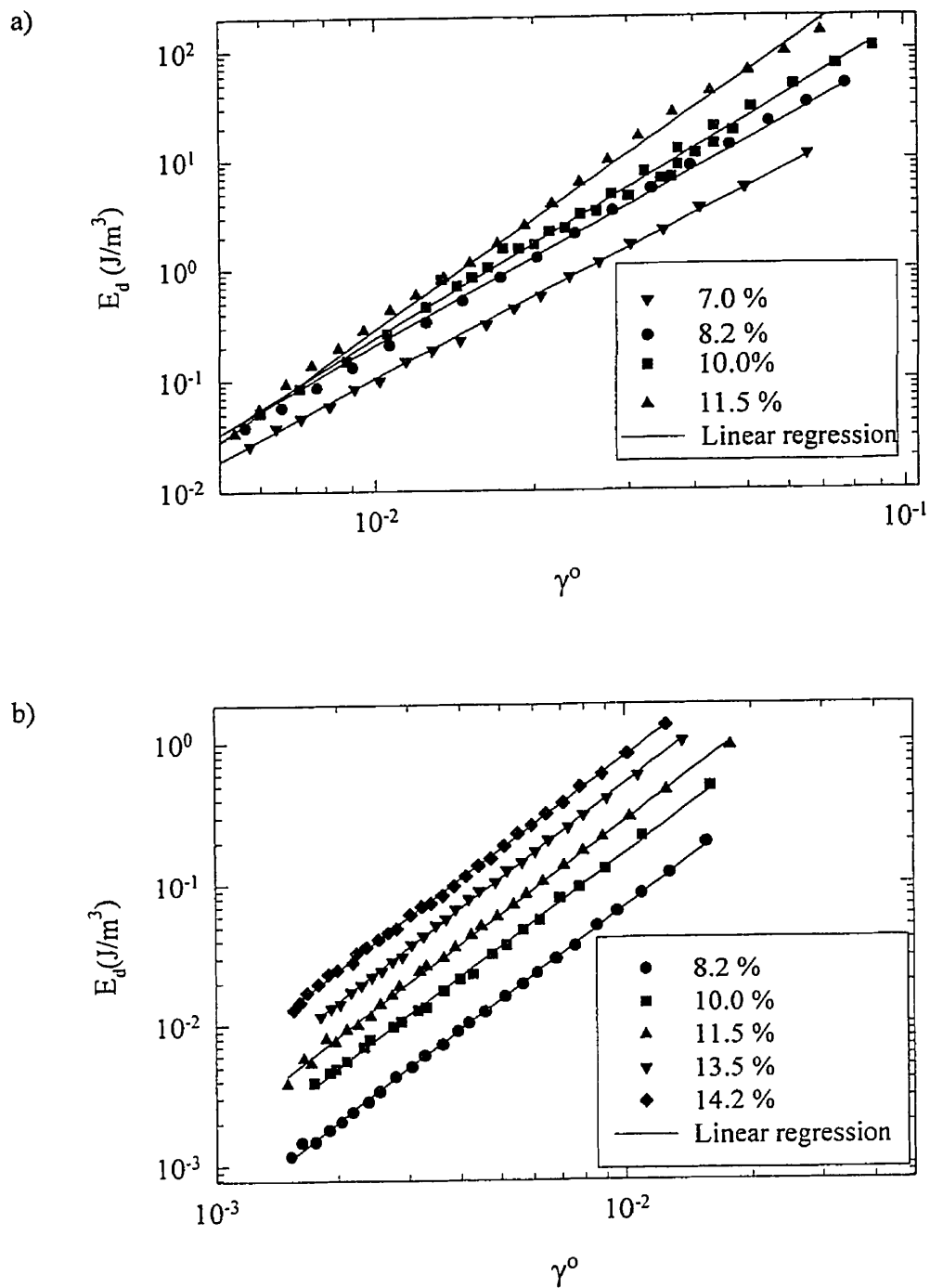


Figure 3.11: Variation of the dissipated energy with strain amplitude for A200 and R974 suspensions in paraffin oil at different mass fractions ($\omega = 6.28 \text{ rad/s}$); a) A200; b) R974.

As mentioned before, the A200 and R974 particles interact between themselves through the silanol groups via hydrogen bonding, but the number of silanol groups on the particle surface is less for the R974 case. We have obtained for the A200 suspensions an exponent $m = 4.2 \pm 0.2$ and for the R974 suspensions an lower value, $m = 3.9 \pm 0.1$. According to relation (3.10), the fractal dimension of the R974 suspensions is smaller ($d_f = 1.9 \pm 0.1$) than the fractal dimension of the A200 suspensions ($d_f = 2.0 \pm 0.2$). The more open structure of the R974 suspensions may explain the smaller elastic modulus compared with the modulus of the A200 suspension at the same solids concentration. In addition, in open structures the average number of bonds per particle is often smaller than in dense structures. Therefore the R974 suspensions have a total number of bonds lower than the A200 suspensions, then less bonds can be broken down during measurement important and the rate of increase of the dissipated energy with strain is lower. This remains to be verified using particles with different surface treatment.

6 Conclusion

The nonlinear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions has been investigated. The effects of the particle size, the surface treatment of particles, the polarity of the suspending medium and the solids concentration have been studied. When the particles interact between themselves, the scaling concept may be applied to obtain the power-law exponent for the dependence on the elastic modulus and the critical strain of the solids concentration. Many studies have shown that these exponents depend on the nature of the particle-particle interactions.

The dissipated energy was calculated from oscillatory measurements as a function of strain amplitude. Contrary to linear viscoelastic materials, an excess dissipation energy is observed because of a break-down of the elastic network of the fumed silica suspensions. This extra dissipation contribution exists only when a particle network is formed. The dissipated energy scales in small strain amplitude as:

$$E_d \propto \gamma^{2+d} \quad (3.11)$$

where d depends on the suspension microstructure, i.e. the particle size, the nature of the surface and the suspending medium and solids concentration. The fractal nature of fumed silica suspensions in nonpolar media allows us to explain the scaling law observed.

The modified Oldroyd and the Coussot et al. model predictions have been compared with the experimental data of fumed silica suspensions in oil obtained for oscillatory shear measurements. Both models are shown to correctly predict that of the elastic modulus for suspensions forming a network decreases with increasing strain amplitude above a critical strain. The increasing of the loss modulus with strain is qualitatively predicted by both models. However, the values of the loss modulus for the Coussot et al. model are considerably overestimated and the modified Oldroyd model unreasonably predicts a jump from a value of zero to an excessively high value as the strain reaches the critical value.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support received from NSERC.

7 References

- Barnes H (1997) Thixotropy - a review. *J Non-Newt Fluid Mech* 70:1-33
- Brown WD, Ball RC (1985) Computer simulation of chemically limited aggregation. *J Phys A* 18:L517-L521
- Buscall R, Mills P, Goodwin JW, Larson DW (1988) Scaling behavior of rheology aggregate networks formed from colloidal particles. *J Chem Soc Faraday Trans* 84:4249-4260
- Chen M, Russel WB (1991) Characteristic of flocculated silica dispersions. *J Coll Int Sci* 141:564-577
- Coussot P, Leonov AI, Piau JM (1993) Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix. *J Non-Newt Fluid Mech* 46:94-114
- de Gennes PPG (1979) *Scaling concepts of polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca, New York
- Degussa (1989) Technical bulletin pigments 6,11,12,23
- De Kee D, Code R, Tercet G (1983) Flow properties of time dependent foodstuffs. *J Rheol* 27: 519-536
- de Rooij R, Van der Ende D, Duits MHG, Mellema J (1994) Elasticity of weakly aggregating polystyrene latex dispersions. *Phys Rev E* 49:3038-3049
- Doraiswamy D, Mujumbar AN, Tsao I, Danford SC, Metzner AB (1991) The Cox-Merz rule extended: A rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress. *J Rheol* 35:647-685
- Einsenlauer J, Killmann E (1980) Stability of colloidal silica (Aerosil) hydrosols, I. Preparation and characterization of silica hydrosols. *J Coll Int Sci* 74:108-119
- Graham MD (1995) Wall slip and the nonlinear dynamics of large amplitude oscillatory shear flows. *J Rheol* 39:697-712
- Hatzikiriakos SG, Dealy JM (1991) Wall slip of molten high density polyethylene. I. Sliding plate rheometer studies. *J Rheol* 35:497-523
- Jones DA, Leary B, Boger D (1991) Rheology of concentrated colloidal suspension of hard spheres. *J Coll Int Sci* 147:479-495

- Khan SA, Zoeller NJ(1993) Dynamic rheological of flocculated fumed silica suspensions. *J Rheol* 37:1225-1235
- Komatsu H, Mitsui T, Onogi S (1973) Nonlinear viscoelastic properties of semi-solid emulsion. *Trans Soc Rheol* 17:351-364
- Leonov AI (1990) On the rheology of filled polymers. *J Rheol* 34:1039-1068
- Mall S, Russel WB (1987) Effective medium approximation for an elastic network model of flocculated suspensions. *J Rheol* 31:651-681
- Onogi S, Masuda T, Matsumoto T (1970) Nonlinear behavior of viscoelastic materials. I. Disperse systems of polystyrene solution and carbon black. *Trans Soc Rheol* 14:275-294
- Oldroyd JG (1947) A rational formulation of the equation of plastic flow for a Bingham solid. *Proc Cambridge Philos Soc* 43:100-105
- Potatin AA (1991) On the mechanism of aggregation in shear flow of suspensions. *J Coll Int Sci* 145:140-157
- Quemada D (1977) Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. I viscosity-concentration relationship. *Rheol Acta* 16:82-94
- Reimers MJ, Dealy JM (1996) Sliding plate rheometer studies of concentrated polystyrene solution; large amplitude oscillatory shear of a very high molecular weight polymer in diethylphthalate. *J Rheol* 40:167-186
- Rueb CJ, Zukoski CF (1997) Viscoelastic properties of colloidal gels. *J Rheol* 41:197-218
- Shih WH, Shih WY, Kim SJ, Lui J, Aksay IA (1994) Scaling behavior of elasticity properties of colloidal gels. *Phys Rev A* 42:4772-4779
- Tadros TF, Hopkinson A (1990) Use of viscoelastic measurements for investigation the stability/flocculation of concentrated dispersion. *Faraday Discuss Chem Soc* 90:41-55
- Yoshimura AS, Prud'homme R. (1987) Response of an elastic Bingham fluid to oscillatory shear. *Rheol Acta* 26:428-436
- Yoshimura AS, Prud'homme R. (1988) Wall slip for Couette and disk viscosimeters. *J Rheol* 32:53-67

CHAPITRE 4 :**NONLINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOR OF
PAPER COATING COLORS**

F Yziquel, M Moan*, P J Carreau and P A. Tanguy

Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères, CRASP,
Department of Chemical Engineering, École Polytechnique,
P.O. Box 6079, Stn Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada

*On leave from Laboratoire Mécanique et Matériaux,
Université de Brest, France

Ce second article a pour objectifs principaux de caractériser et de comprendre, à partir des propriétés physico-chimiques, le comportement rhéologique des sauces de couchage. Contrairement aux suspensions de fumée de silice étudiées dans l'article précédent, ces suspensions industrielles ont une formulation beaucoup plus complexe et les interactions entre les différents constituants sont encore mal compris. Malgré les natures très différentes des sauces de couchage étudiées dans cet article et des suspensions de fumée de silice dans un solvant non polaire, ces deux systèmes ont des comportements viscoélastiques non linéaires relativement semblables.

1 Abstract

Paper coating colors exhibit complex rheological properties resulting from the interactions between the different components in the formulations. These interactions induce a microstructure which is time and shear-dependent and is responsible for the nonlinear viscoelastic behavior. The non linear viscoelastic properties have been studied through small amplitude oscillations, steady shear and stress growth experiments. The observed rheological behavior for coating colors containing two different water-soluble polymers was interpreted in light of the microstructure.

2 Introduction

Paper coating colors are concentrated aqueous suspensions which are applied to the surface of paper to improve the optical performance, the surface quality and the printing properties of the final product. They consist of mineral pigments such as kaolin or calcium carbonate, binders such as latex or starch to give good adhesive properties and a water-soluble polymer to control the flow properties and the water retention. The solids content is typically ranging from 45 % to 65 % by weight. Coating color formulations depend on the final application of the paper and the coating process employed. The viscoelastic properties of the coating colors control partly the efficiency of the coating process. In particular, after the leveling, the rate of the recovery is controlled by both viscoelasticity and processing speed [1]. Surface defects can also be correlated with viscoelasticity [2].

The rheological behavior of the coating colors depends strongly on the interactions between the different components. In this study, we consider coating colors having formulations similar to those used in offset printing. The pigment source in these coating colors is kaolin, an hexagonal plate-like shape pigment with negatively charged faces and charges on the edges that depends on the pH. The edges are positively charged at low pH and become negative as the pH is increased [3]. At low pH, Van Olphen [4] proposed that the electrostatic interaction between opposite charges faces and edges leads to the formation of “house of cards-type” three-dimensional network. At high ionic strength, when the electrostatic repulsion becomes negligible, Van Olphen [4] suggested that the face/face interactions dominate to form so-called “card-pack” aggregates. More recently, Tessier [5] and Ramsay and Linder [6] proposed other structural models to describe the clay organization. The authors have shown, with optical methods, that a local organized structure of particles, so-called domains, exists. The binder generally used is a neutral latex. A minor influence of the latex on the viscoelastic properties has been noted [7]. Water-soluble polymers play an important role in the rheological behavior of coating colors. These polymers are used as thickeners to adjust the rheological properties and to modify water

retention. Water-soluble polymers such as CMC (carboxymethyl cellulose) and PVA (polyvinyl alcohol) are assumed to increase the viscosity of the aqueous suspending medium but they can also adsorb on the particle surface and eventually induce bridging flocculation. This adsorption increases drastically the viscoelastic properties of the coating colors [8]. The rheological behavior and the influence of the different components in the formulations have been largely investigated. Triantafillopoulos [1] suggests that particle/particle and polymer/particle interactions induce the formation of an elastic structure responsible for yield stress, thixotropy and viscoelastic properties. The elastic modulus of coating colors is generally greater than the loss modulus at low strain amplitude and the rheological behavior becomes non linear at higher strain [9-10]. Recently, Jogun and Zukoski [11] studied the rheological properties of concentrated suspension of kaolin in a water/glycerine mixture at different volume fractions. According to these authors, in shear flow, the rheological properties are controlled by the strong anisotropy of the particles.

The objective of this work is to examine the role of two water-soluble polymers, CMC and PVA, on the rheological properties of coating colors. The non-Newtonian viscosity was determined and the non linear viscoelastic properties were investigated for small amplitude oscillatory shear and stress growth experiments. The rheological behavior is interpreted in light of interaction modes between particles through polymer chains.

3 Experimental

3.1 Materials

A blend of two types of kaolin clay particles was used in the coating color formulation: a calcined clay, Alphatex, and a delaminated clay, Astra-Plate, from ECC International. These pigments have the following chemical formula $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$ and their density is equal to 2.6 g/mL. The average equivalent spherical diameter, obtained by sedimentation measurements, is 0.48 μm for the Alphatex and 0.58 μm for the Astra-Plate.

The delaminated clay particles have a large diameter/thickness ratio (31.5) whereas the calcined particles have a diameter equal to the thickness. The particle size distribution, surface area and aspect ratio (diameter/thickness ratio) of these pigments are given in Table 4.1. Dispex N40V from Allied Colloids (Canada) has been added to ease the slurry dispersion. This dispersant is a polyacrylate (PAA) with a molecular weight of 3000 kg/kmol. A commercial non-ionic latex (GENFLO50, Gencorp) based on a carboxylated styrene butadiene copolymer was used as binder. Two types of water-soluble polymers (thickeners) were employed: a polyelectrolyte, carboxymethyl cellulose (CMC), and a neutral polymer, polyvinyl alcohol (PVA). The CMC (7LT Aqualon) has a degree of substitution of 0.76 and a molecular weight of 90 000 kg/kmol with a large polydispersity. The PVA (Elvanol, Dupont) is partially hydrolysed and has a molecular weight of 138 000 kg/kmol.

Tableau 4.1: Particle size distribution, surface area and aspect ratio of the calcined and delaminated kaolin clay particles (data supplied by ECC International).

	Calcined	Delaminated
< 10 μm %	100	100
< 5 μm %	98	99
< 2 μm %	92	84
< 1 μm %	84	67
< 0.5 μm %	55	46
< 0.25 μm %	11	24
Surface area (m^2/g)	17	14.5
Aspect ratio	1.1	31.3

The coating colors were prepared from a slurry composed of 70 mass % of pigments, containing 90 % delaminated clay and 10 % calcined clay. The dispersion of this slurry was optimized by adding 0.15 pph (parts per 100 parts of dry pigments) of the dispersant. The

coating colors had a total solids content of 60 mass % which corresponds to a clay mass fraction of 57 % and a volume fraction of 34 %. The coating colors were mixed during 20 min in a laboratory mixer (Caframo) equipped with a Cowles (saw tooth) turbine rotating at 500 rpm. The pH was adjusted to 8 using NaOH. For all suspensions, the coating colors contained 10 pph latex. The amount of CMC and PVA was varied between 0 and 1 and between 0 and 0.25 pph respectively. The rheological measurements were carried out using a stress control rheometer (CVO, Bohlin) for the oscillatory experiments and a strain control rheometer (ARES, Rheometric Scientific) for the stress growth and steady shear experiments. In all cases a Couette cylinder geometry was used. The inner cylinder diameters were 25 and 32 mm with a gap size of 1.2 and 1 mm for the CVO and the ARES respectively. The intrinsic viscosities were determined with the ARES rheometer equipped with a double concentric cylinder geometry. A thin layer of low viscosity oil was placed on the top of the sample to avoid evaporation. All tests were performed at 23 °C.

3.2 Component interactions

Even if the kaolin particles are weakly charged (cation exchange capacity = 6 meq/100g), the ionic strength due to the particle contribution is not negligible for a concentrated suspension. An ionic strength of 0.08 mol/L was estimated for the studied suspensions. As the corresponding Debye length is of the order of 1 nm, the electrostatic (particle/particle, particle/polymer) interactions in these systems can be considered as screened. So, in such conditions and because of volume exclusion interactions, concentrated suspensions of rigid plate-shaped particles contain domains of aligned particles at least at a small scale [12] However, a discontinuity of particle alignment exists between neighboring domains.

The dispersant improves the suspension stability as the dispersant chains adsorb on the particle surface and induce steric repulsion between the particles. The adsorption of a polyelectrolyte such as the CMC is strongly affected by the ionic strength and the pH. The clay surface at pH = 8 and the CMC molecules are charged negatively. However, due to the screening of electrostatic repulsive charges at high ionic strength, the polyelectrolyte adsorption becomes possible. Lee et al. [13] have shown that a polyelectrolyte is absorbed with the same magnitude that a neutral polymer at an ionic strength of 1 mol/L. For the suspensions considered here, the ionic strength is close to 0.1 mol/L, then the CMC adsorption is less efficient than for a neutral polymer such as PVA. Moreover, Jarström et al. [3] have pointed out that PAA, an anionic dispersant like CMC, can block partially the adsorption sites of the CMC. Nevertheless, the CMC has a molecular weight considerably higher than the PAA and then it has thermodynamically more affinity with the kaolin clay surface. So, the CMC chains are able to partially desorb PAA and to adsorb on the pigment surface [3]. Chang et al. [14] have shown that PVA can be strongly adsorbed on the clay surface. It interacts mainly through hydrogen bonding with the aluminol and silanol groups on the surface edge. Moreover, Lee et al. [13] reported that the polymer can even adsorb on the basal kaolin surface with a weaker density. According to these authors, this adsorption is driven by van der Waals interactions. The polymer chains adsorbed on the kaolin surfaces improve the stabilization of the suspension through steric repulsion. In this system, the rheological behavior is governed at the same time by the exclusion volume interactions due to the anisotropy of the particles at high volume fraction ($\phi \gg \phi^* \sim h/d$, where ϕ^* is the critical volume fraction characterizing the onset of these interactions) and by the magnitude of the steric repulsion between particles.

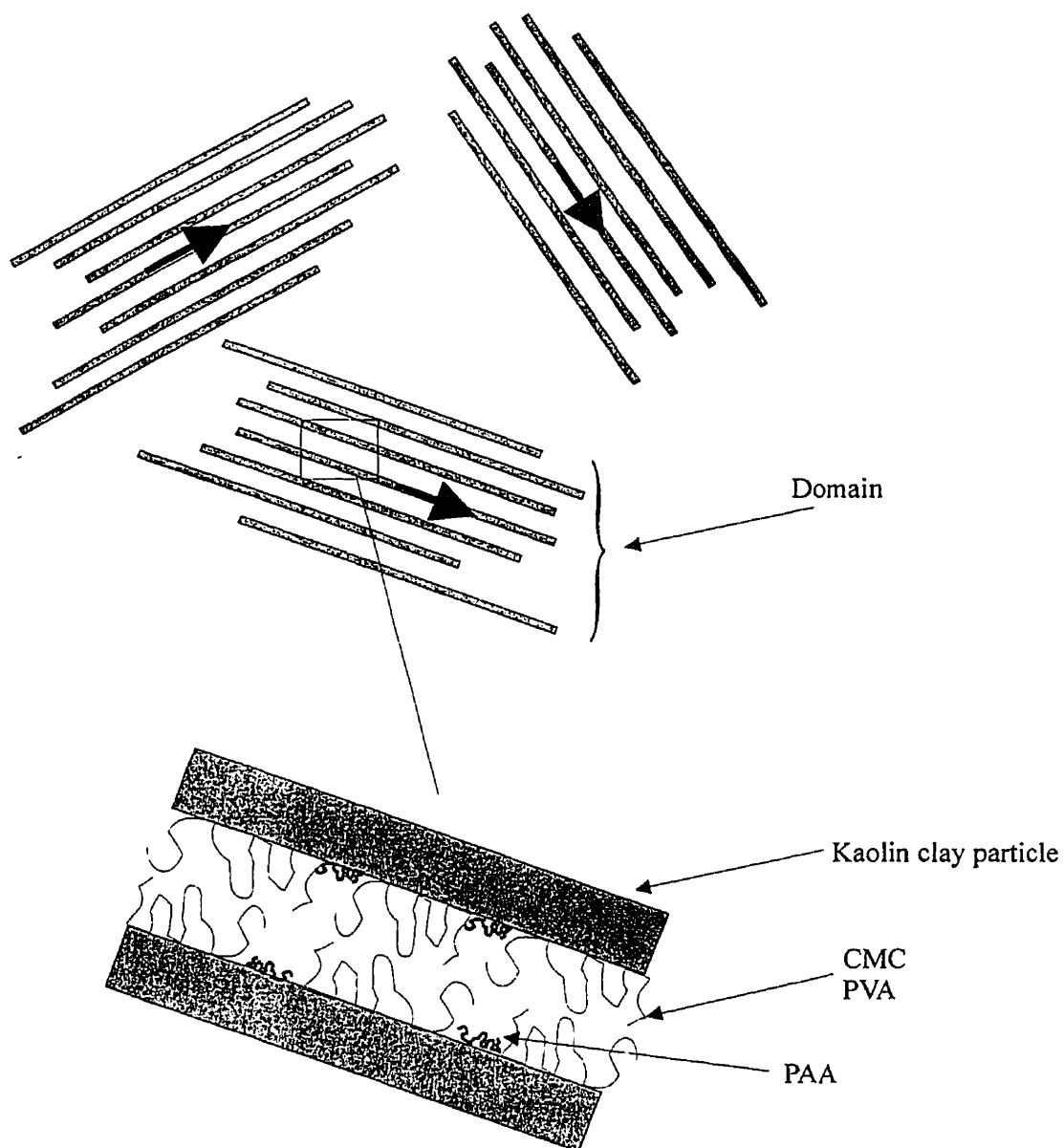


Figure 4.1: Schematic representation of domains composed of kaolin clay particles with adsorbed polymer chains. The possible unadsorbed polymer chains are not represented.

The thickness of the adsorbed polymer layer is roughly of the same order as the radius of gyration of an isolated polymer chain in solution [15]. This radius can be estimated from the intrinsic viscosity $[\eta]$ and the molecular weight M_w using the Flory equation [16] :

$$[\eta] M_w = 6^{3/2} \phi' \langle R^2 \rangle^{3/2} \quad (4.1)$$

where $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ is the radius of gyration of the polymer chain and ϕ' ($= 2.5 \cdot 10^{-26} \text{ kmol}^{-1}$) is the Flory-Fox parameter. The intrinsic viscosity and the radius of gyration for the different polymers are reported in Table 4.2. The CMC and the PVA have very close radii of gyration whereas that of the PAA is much smaller. So, we can consider that when the water-soluble polymer (PVA or CMC) is adsorbed on the particle surfaces, the role of PAA becomes negligible. On the other hand, the radius of gyration of the water-soluble polymers can be compared with the average distance between particles, roughly estimated assuming that all the particles are packed in a cylindrical volume with a diameter equal to that of a particle. The estimated distance ($\sim 36 \text{ nm}$) is close to twice the layer of the adsorbed polymers, therefore, steric repulsion is significant and improves the stability of the suspension. A sketch for the proposed suspension microstructure is illustrated in Figure 4.1. The domains which are composed of packed particles are oriented following a direction vector. At rest, the orientation of the domain vectors is random. The particles, inside a domain, position themselves in order to be apart as far as possible. The water-soluble polymer can even be adsorbed on the edge of particles and could bridge several particles. However, the probability of bridging is weak because the molecular weight of the PVA and the CMC is relatively small. On the other hand, the polymer concentration is not sufficient in order for the particles to interact together via entanglements with the polymer chains in the surrounding medium and with the polymer adsorbed on the other particles. Entanglements of polymer chains are predicted when the overlap parameter, $c[\eta]$, is greater than 1. Here, the value of $c[\eta]$ varies from 0.06 to 0.29 for the PVA and from 0.67 to 3.25 for the CMC assuming no adsorption on the pigment surface. Considering adsorption, the effective polymer concentration in the substrate is considerably lower and the overlap parameter is

expected to be lower than 1 in all cases.

Tableau 4.2: Intrinsic viscosity, molecular weight and radius of gyration of the PAA, CMC and PVA measured at $I=0.08$ mol/L.

	$[\eta]$ (L/g)	M_w (kg/kmol)	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$ (nm)
PAA	0.17	3 000	2.3
CMC	0.25	90 000	18
PVA	0.064	138 000	15

4 Results

4.1 Structure evolution and reference state

Paper coating colors are complex suspensions for which the rheological properties evolve with time. Therefore, it is very important to know the evolution of the suspension microstructure in order that all experiments are carried out for the same initial structural state. The evolution of the coating color microstructure was determined using oscillatory shear tests at very small strain ($\gamma = 0.001$) immediately after a pre-shearing at $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$ during 200 s. Figures 4.2 a) and b) report the variations of the elastic modulus with time for different concentrations of CMC and PVA respectively. The elastic modulus is more sensitive to the microstructure build-up than the viscous modulus. Also as the test was performed at very small strain amplitude, the viscous modulus is very small and the measurement accuracy is marginal. As shown in these figures, the elastic modulus increases with time following a power-law relation: $G' \propto t^n$ and no equilibrium is reached after 30 min. Other experiments were performed and no steady values (equilibrium state) could be obtained after more than 5 h. This behavior seems to indicate that the structure evolves indefinitely. For the two polymers, the exponent n is independent of the polymer

concentration, but its value depends on the type of polymer ($n = 0.08 \pm 0.01$ for the CMC and $n = 0.14 \pm 0.01$ for the PVA). Similar experiments were carried out by Willenbacher [17] for aqueous suspensions of Laponite which is smectite clay. He obtained an exponent equal to 0.13 which was independent of the initial mechanical treatment and the particle concentrations. Even if the exponent n is weak, the G' value can increase by 65% in one hour in the case of the PVA.

Time is also an important parameter in stress growth experiments. The influence of the rest time for stress growth experiments is shown in Figure 4.3 for a suspension containing 0.10 pph PVA. The reported transient viscosity, η^+ , is the shear stress divided by the applied shear rate. For the case of a rest time of 0, the stress growth experiment was conducted immediately after the pre-shearing conditioning. The magnitude of the overshoot and the initial slope increase with the rest time. For rest time larger than 30 min, the influence of the rest time becomes negligible. The increase of the initial slope and of the magnitude of overshoot with rest time are related to the increase of the elastic modulus reported in Figure 4.2 b). This experiment demonstrates that the overshoot is largely due to the structure rearrangement and increase of the elastic properties. Little influence of the rest time was observed for the suspensions containing the CMC and, hence, the data are not reported. Our results confirm the findings of Jogun and Zukoski [11] that the concentrated suspensions of kaolin particles have a strong shear history dependence and it is necessary to pre-shear the suspension before each measurement to “reset” the mechanical properties.

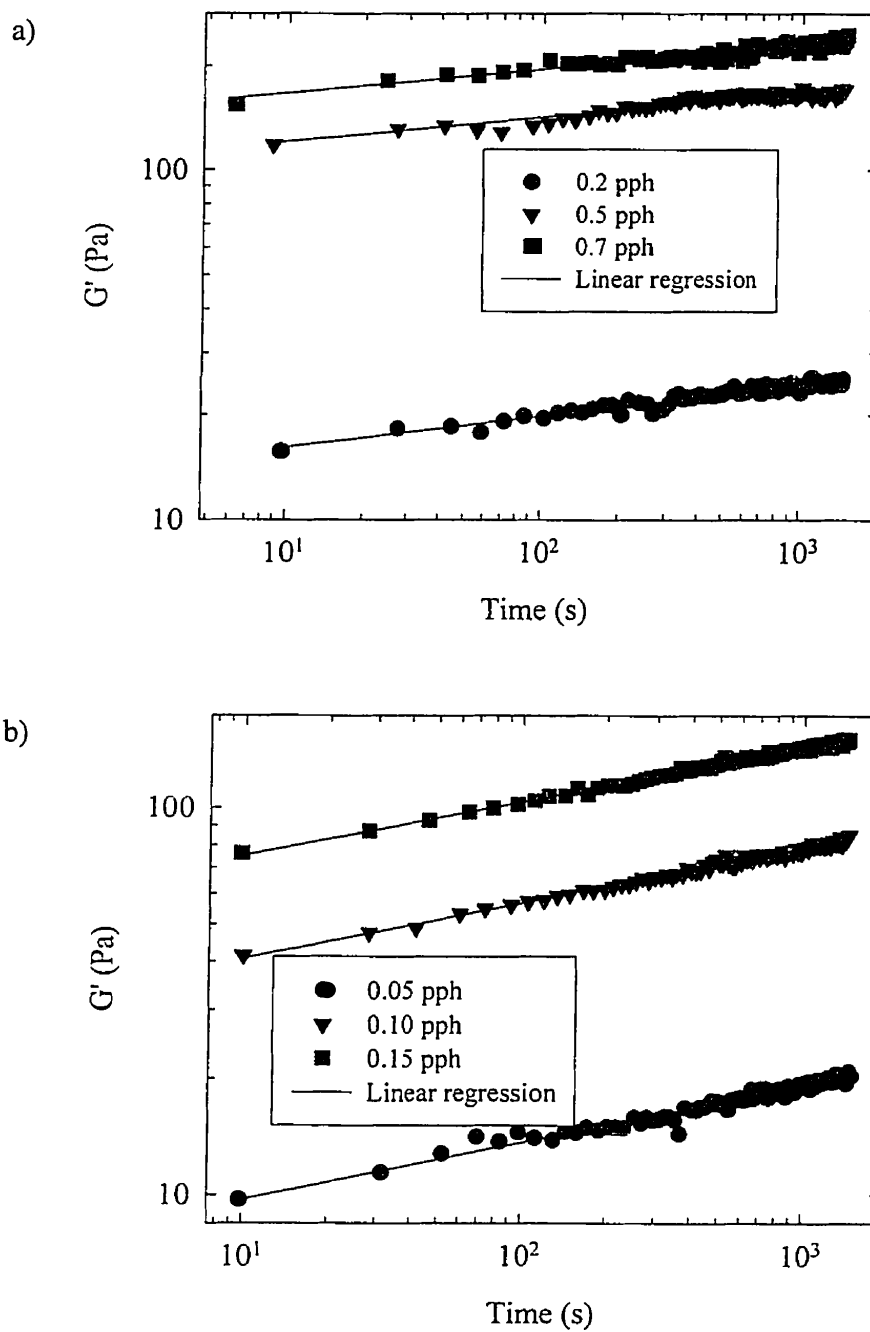


Figure 4.2: Variation with time of the elastic modulus at small strain amplitude ($\gamma = 0.001$) for coating colors containing different concentrations of CMC and PVA; a) CMC; b) PVA.

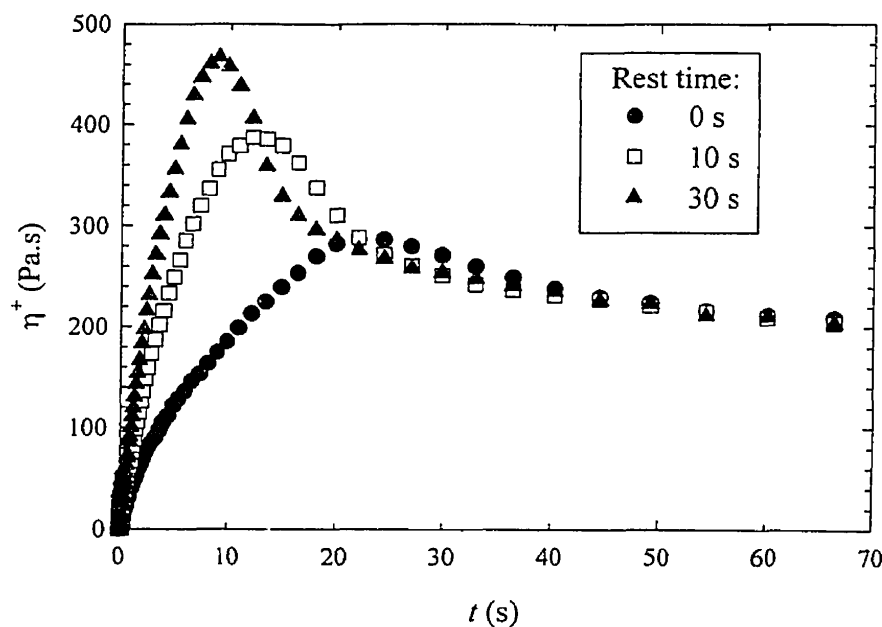


Figure 4.3: Influence of the rest time on the transient viscosity for a coating color containing 0.10 pph PVA ($\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$).

Therefore, to obtain reproducible and comparable results, it is important to set a reference state. For this purpose, we have applied to all samples before each test a conditioning at a shear rate equal to 300 s^{-1} during 200 s. This was followed by a rest time of 30 min. Furthermore, because the structure of coating colors evolves, we have restricted the experiment time to 15 min for each experience and assumed that the rheological properties are constant during this lapse of time. Therefore, only the measurements of the steady shear viscosity above a shear rate equal to 10^{-2} s^{-1} and of dynamic moduli above 10^{-2} Hz were carried out. This procedure allowed us to have a reproducibility within $\pm 15 \%$.

4.2 Viscosity measurements

The steady state viscosity of the coating colors is presented in Figure 4.4 for a shear rate ranging from 10^{-2} s^{-1} to 300 s^{-1} . Figures 4.4 a) and b) show the influence of the CMC

and PVA concentrations on the viscosity of the coating colors respectively. The viscosity curve is typical of that of concentrated suspensions. The viscosity decreases with the shear rate according to a power-law model and tends to level off at the higher shear rates. The important shear thinning phenomenon is due to the hydrodynamic forces which align the anisotropic domains in the flow direction. No Newtonian plateau is observed at very low shear rates in the range of shear rates investigated. The viscosity changes drastically when the water-soluble polymer is added, increasing by more than one decade at low shear rates and the slope of the viscosity versus shear rate (log-log plot) slightly decreases. The addition of a thickener has the effect of shifting vertically the viscosity of the coating colors. Shear thinning is also enhanced when a water-soluble polymer is added to the formulation, but the slope of the viscosity versus shear rate is independent of the water-soluble polymer concentration. A power-law expression with a high shear rate viscosity, η_{∞} , well describes the viscosity of the coating colors:

$$\eta = m |\dot{\gamma}|^{n-1} + \eta_{\infty} \quad (4.2)$$

The value of the parameters n , m , η_{∞} are reported in Table 4.3. Little differences are observed between the two polymers, except that the viscosity for suspensions containing PVA is higher than that of with CMC formulations at the same polymer concentration. This can be attributed to a better stabilization of the suspension in the case of PVA. The exponent n is very close for the two polymers used. The parameter m increases linearly with polymer concentration.

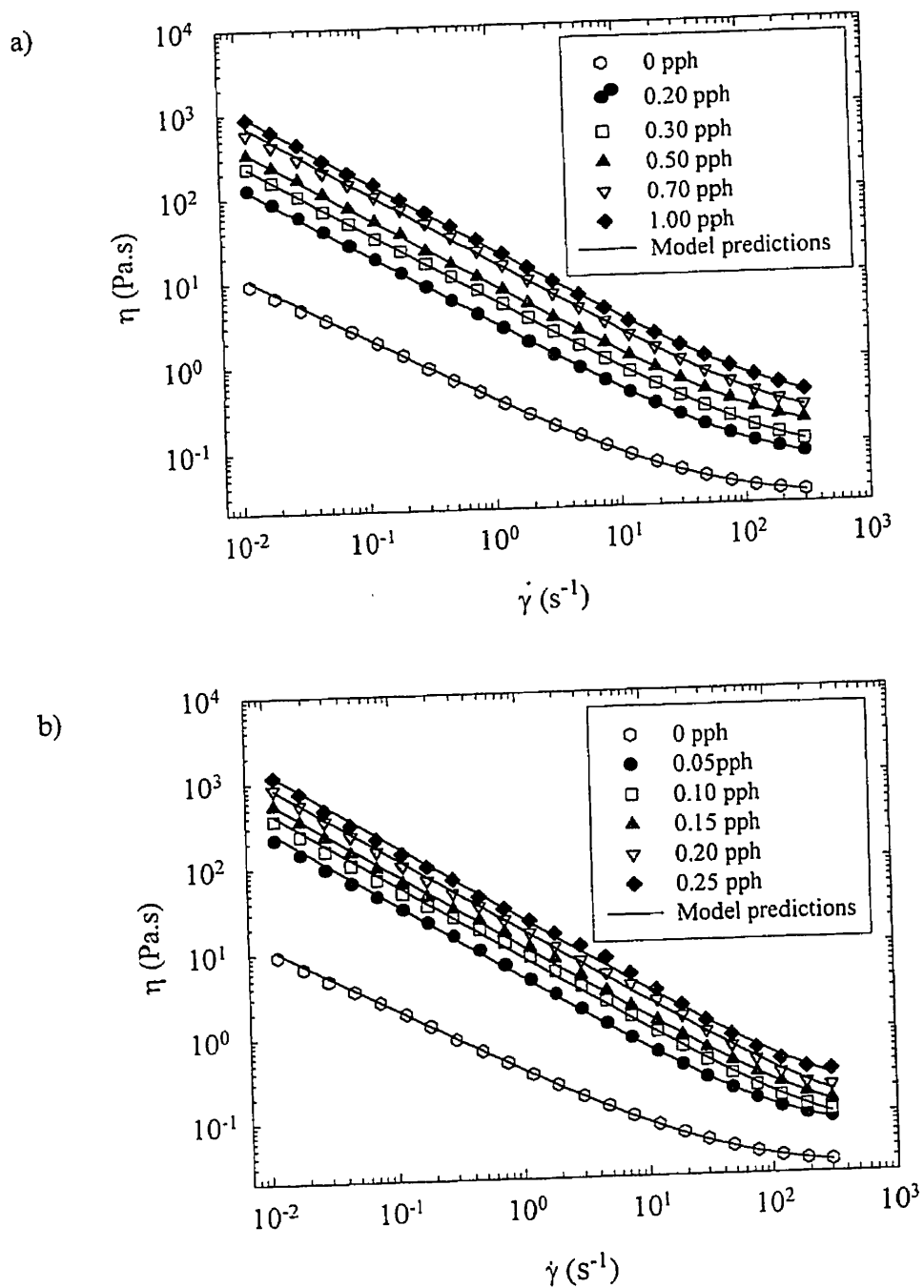


Figure 4.4: Steady shear viscosity versus shear rate for coating colors at different CMC and PVA concentrations and model predictions; a) CMC; b) PVA.

Tableau 4.3: Parameters of the viscosity model, elastic moduli and critical strain amplitude obtained for the different coating colors.

Coating colors	[polymer] (g/L)	n	$m \text{ Pa.s}^{-n+1}$	η_{∞} (Pa.s)	G'_o (Pa)	γ_c $\times 10^{-3}$
without polymer	0	0.3	0.37	0.02	2.45	1.5
0.05 pph of PVA	0.68	0.1	4.79	0.06	20.1	1.2
0.10 pph of PVA	1.36	0.1	8.36	0.05	82.9	0.8
0.15 pph of PVA	2.03	0.1	11.27	0.06	167	0.55
0.20 pph of PVA	2.72	0.1	17.56	0.07	262	0.45
0.25 pph of PVA	3.39	0.1	24.1	0.13	364	0.
0.20 pph of CMC	2.7	0.2	3.03	0.05	58	0.8
0.30 pph of CMC	4	0.2	5.57	0.06	96	0.7
0.50 pph of CMC	6.7	0.2	8.32	0.11	160	0.62
0.70 pph of CMC	9.4	0.2	15.77	0.15	230	0.55
1.00 pph of CMC	13	0.2	22.05	0.23	307	0.5

4.3 Non linear viscoelastic behavior

Oscillatory measurements are used to characterize the microstructure of the materials. These measurements are usually carried out at a sufficient small strain amplitude so that the

structure is not modified. At higher strain amplitude, the stress response is no longer linear with respect to the strain and the dynamic moduli have no clear physical sense. For concentrated suspensions, the linear zone is restricted to very small strain values, sometimes non accessible experimentally. Figure 4.5 reports the elastic and viscous moduli as a function of the strain at 1 Hz for the coating color formulation without polymer. The elastic modulus is constant up to a critical strain ($\gamma_c \sim 0.015$). Above this critical strain, the elastic modulus decreases with strain and the viscoelastic behavior becomes non linear. Therefore, the elastic and viscous modulus values can only be considered as apparent values. The viscous modulus is considerably smaller than the elastic modulus and constant up to a strain equal to 0.08. Above this strain, the viscous modulus decreases.

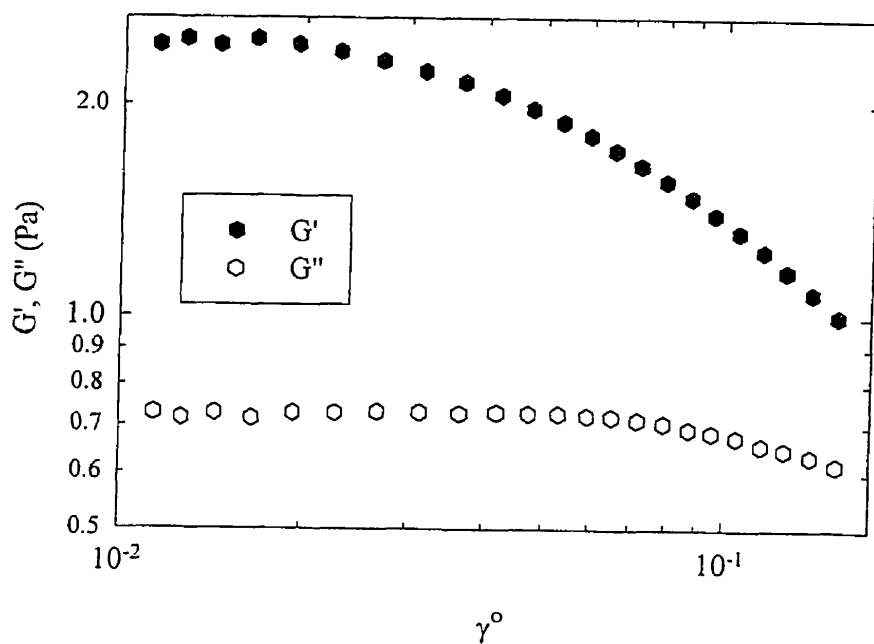


Figure 4.5: Elastic and viscous moduli versus the strain amplitude at 1 Hz for coating colors containing no water-soluble polymer.

4.4 Effects of polymer concentration on the linear and non linear viscoelastic behavior

The variation of the elastic and viscous moduli with frequency for different water-soluble polymer concentrations at small strain amplitude are presented in Figure 4.6. The measurements were carried out at a strain amplitude of 0.005 for the coating colors without polymer and suspensions containing CMC and at 0.002 for the suspensions containing PVA. The elastic modulus increases slowly with frequency and its magnitude is considerably larger than that of the viscous modulus. This behavior is characteristic of an elastic solid. The viscous modulus increases with frequency at high frequencies, but the slight viscous modulus decrease observed at low frequencies may be due to instrument limitations, as these measurements were carried out at a very small strain amplitude, at the limit of the rheometer sensitivity. In all cases, the elastic and loss moduli increase with polymer concentration. The elastic modulus becomes almost independent of the frequency when the polymer concentration increases. The elastic modulus of coating colors containing PVA increases more rapidly with polymer concentration than that of the CMC formulations. The viscous modulus increases less rapidly with polymer concentration than the elastic modulus.

The reduced elastic and viscous moduli versus reduced strain at 1 Hz are reported in Figures 4.7 a) and b) for different CMC and PVA concentrations respectively. The two moduli have been divided by the elastic modulus at the limiting zero strain amplitude, G'_0 , and the strain amplitude by the critical strain value, γ_c , reported in Table 4.3. The ratio G''/G'_0 is equal to $\tan\delta$ in the limit of linear responses. The reduced elastic modulus shown in Figure 4.7 is independent of the polymer concentration for the coating colors containing PVA and CMC. In contrast, the reduced viscous modulus is a function of the polymer concentration, decreasing when the polymer concentration increases. This is due to the strong increase of the elastic modulus with polymer concentration. At low strain amplitude values, the reduced viscous modulus increases more rapidly with strain amplitude, reaches a maximum and then decreases at higher strains. Similar results have been obtained [18] for suspensions of fumed silica particles in paraffin oil as function of the solids content.

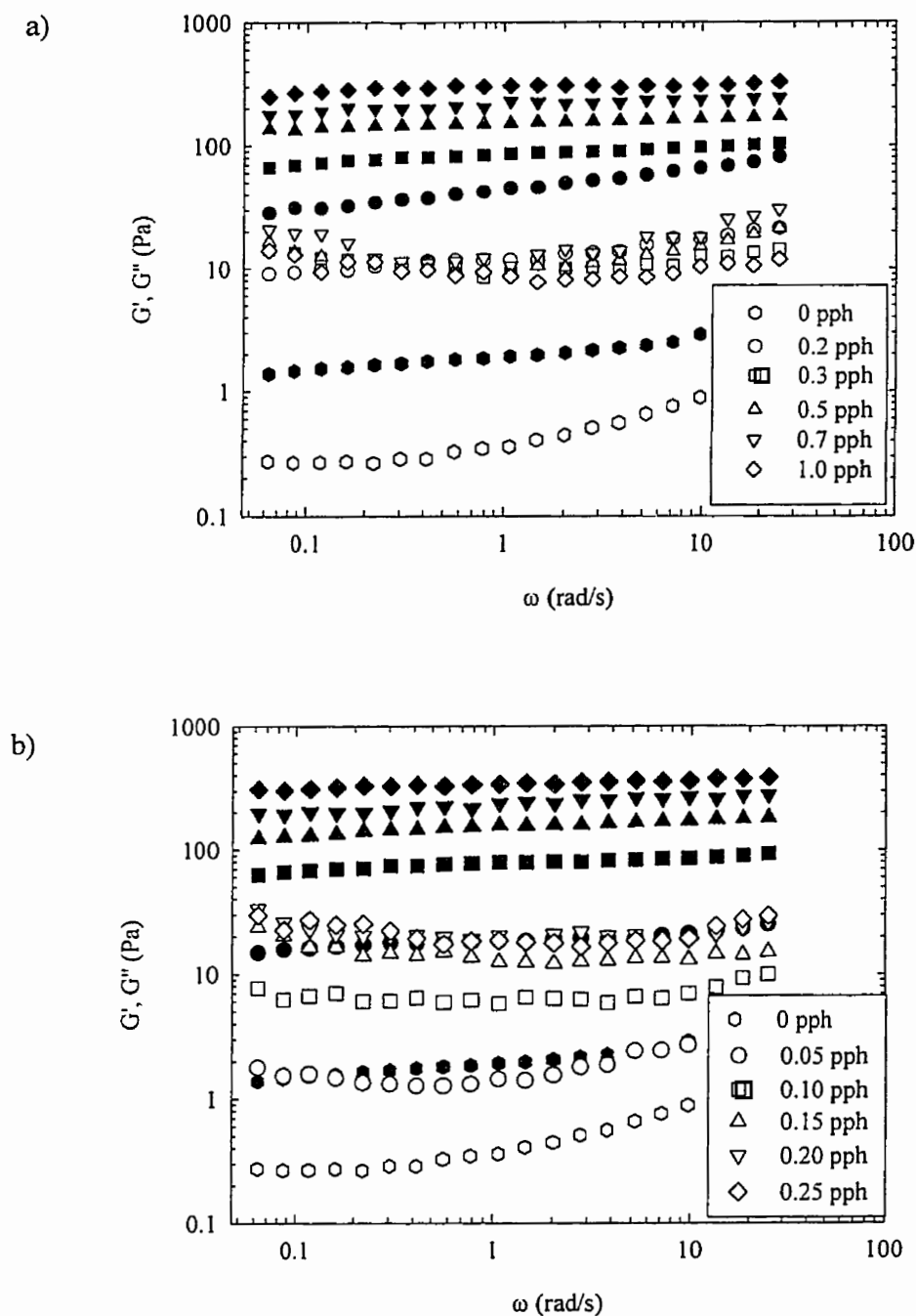


Figure 4.6: Elastic and viscous moduli versus the frequency for coating colors containing no water-soluble polymer and CMC and PVA at different concentrations; black symbol represent G' and open symbol G'' ; a) CMC; b) PVA.

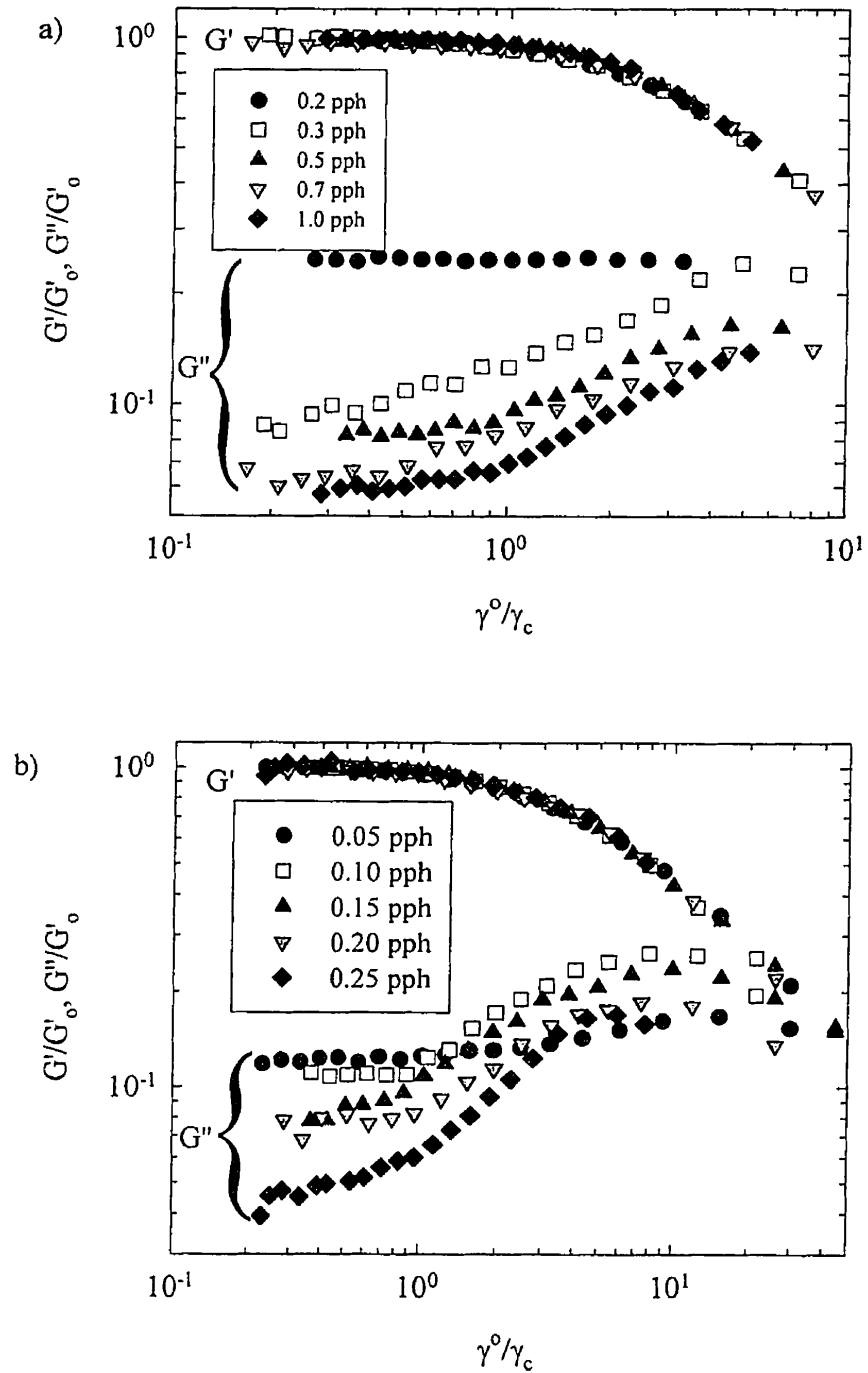


Figure 4.7: Variation of the reduced elastic and viscous moduli with reduced strain amplitude for coating colors containing different CMC and PVA concentrations; a) CMC; b) PVA.

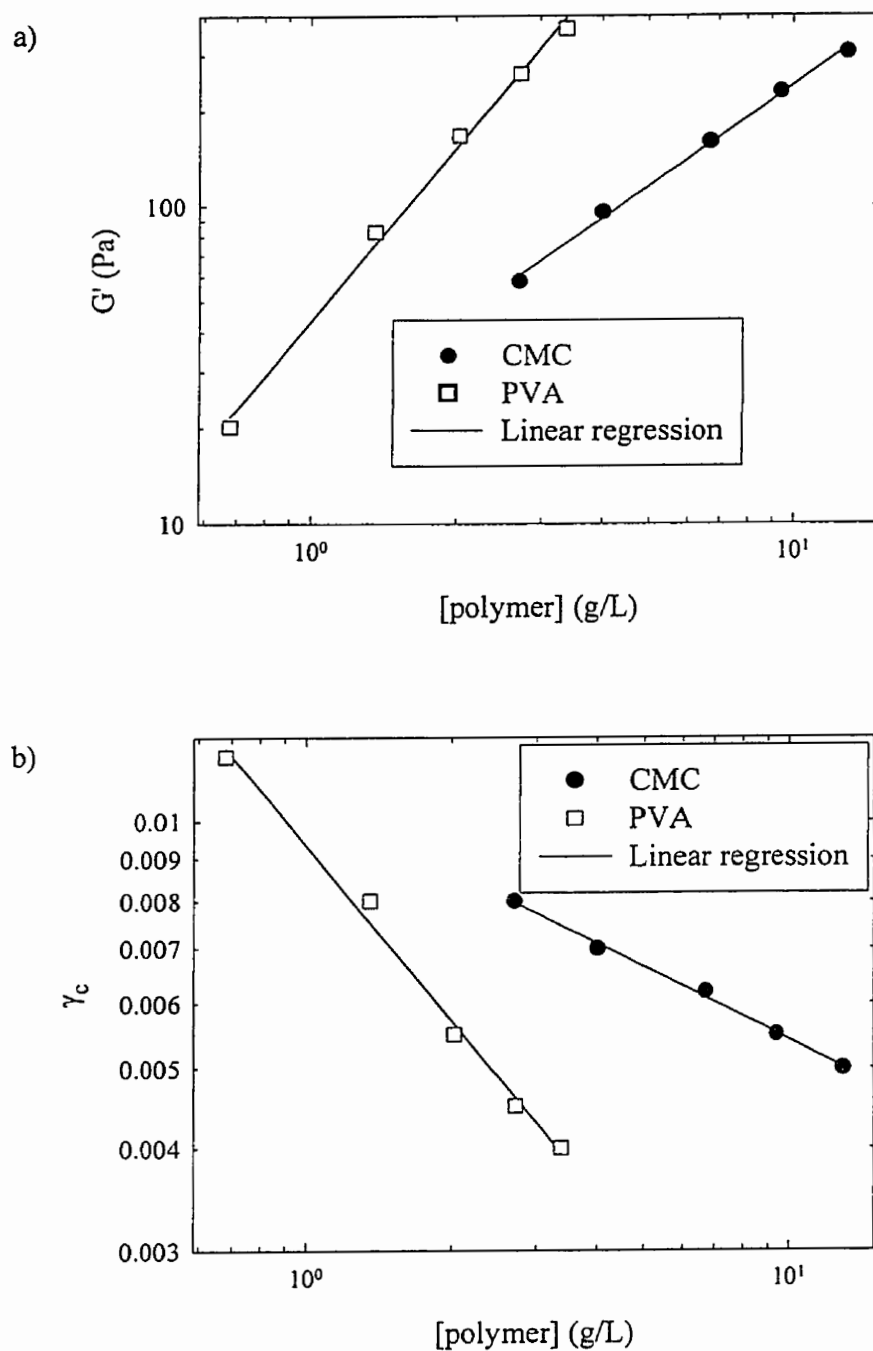


Figure 4.8: Dependence of the elastic modulus at the plateau and of the critical strain amplitude on the polymer concentration for coating colors containing CMC and PVA; a) Elastic modulus; b) Critical strain.

Figures 4.8 a) and b) show the elastic modulus at the plateau and the critical strain as functions of the polymer concentration respectively. The elastic modulus and the critical strain vary with the polymer concentration following a power-law expressions. For the elastic modulus, the exponent of the power-law is 1.81 ± 0.10 for the PVA and of 1.05 ± 0.05 for the CMC. The critical strain decreases with the polymer concentration as observed by Engström and Rigdahl [9]. The exponent of the power-law is -0.70 ± 0.03 for the PVA and -0.30 ± 0.02 for the CMC.

The viscous behavior can be interpreted in terms of the dissipated energy. The main advantage of using the dissipated energy is that it remains valid for linear as well as for non linear viscoelastic behavior. The dissipated energy is given by the relation:

$$E_d = \int_{cycle} \sigma d\gamma = \pi G'' \gamma^o{}^2 \quad (4.3)$$

For a linear viscoelastic material, G'' is independent of γ^o and the dissipated energy is a quadratic function of the strain amplitude. The plots of the dissipated energy versus the strain amplitude are given in Figures 4.9 a) and b) for the coating colors with different CMC and PVA concentrations respectively. For the two types of suspension, the dissipated energy increases with strain amplitude following a power-law model with a slope superior or equal to 2. So, these suspensions dissipate energy at a rate superior to a linear material. On the other hand, the exponent increases more rapidly with polymer concentration for the PVA (from 2.00 ± 0.01 at 0.05 pph to 2.49 ± 0.05 at 0.25 pph) than for the CMC (from 1.98 ± 0.02 at 0.2 pph to 2.20 ± 0.04 at 1.0 pph).

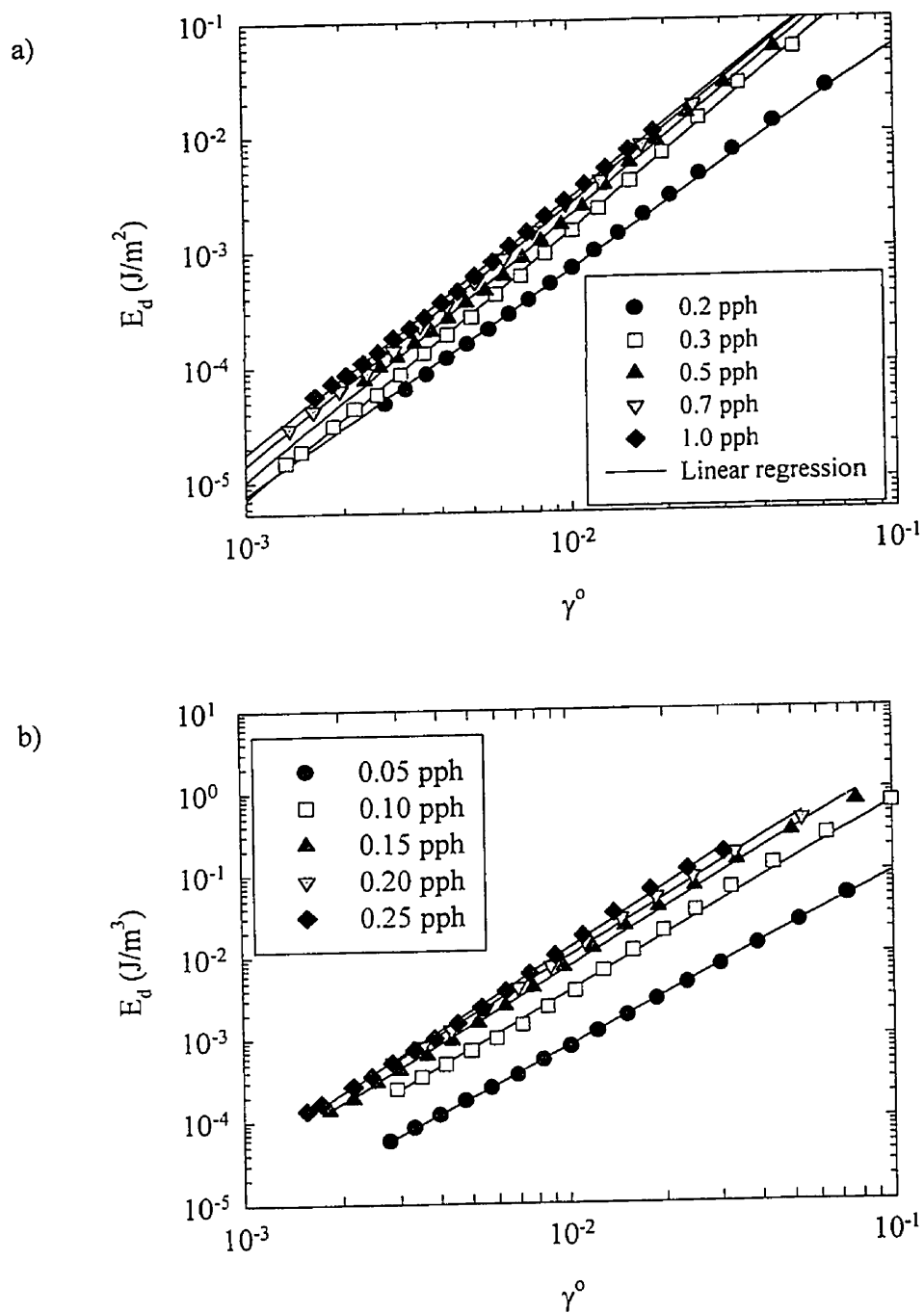


Figure 4.9: Variation of the dissipated energy with strain amplitude for coating colors containing different concentrations of CMC and PVA; a) CMC; b) PVA.

4.5 Stress growth experiments

Figures 4.10 a) and b) show the reduced viscosity as a function of the strain ($\gamma = \dot{\gamma}t$) for coating colors containing different CMC and PVA concentrations for a start up experiment at constant shear rate equal to 0.01 s^{-1} . The reduced viscosity is obtained by dividing the transient viscosity by the steady viscosity in order to make the graph interpretation easier. These curves exhibit two distinct parts. The first is a linear increase of the reduced viscosity with strain reflecting the elastic contribution of the coating colors. The second is the steady viscosity due to the purely viscous contribution. Between these two parts, an overshoot is observed resulting of a complex combination of these two contributions and depending on the microstructure evolution. Figure 4.10 a) shows that the CMC concentration has little effect on the reduced transient viscosity. A weak overshoot is observed for all the concentrations. The effect of the polymer concentration is more important in the case of the coating colors containing PVA as shown in Figure 4.10 b). All the reduced viscosities exhibit a significant overshoot followed by a decrease to the steady state value. The overshoot and the time required to reach steady state increase with PVA concentration. The overshoots of the coating colors containing PVA are larger than for the suspensions containing CMC and the peaks are observed at shorter times, but the time required to reach steady state is shorter in the case of PVA ($\sim 400 \text{ s}$ for the coating colors containing CMC and 200 s for those containing PVA). No accurate data for the coating color containing no thickner polymer could be obtained due to the low torque response for such a suspension.

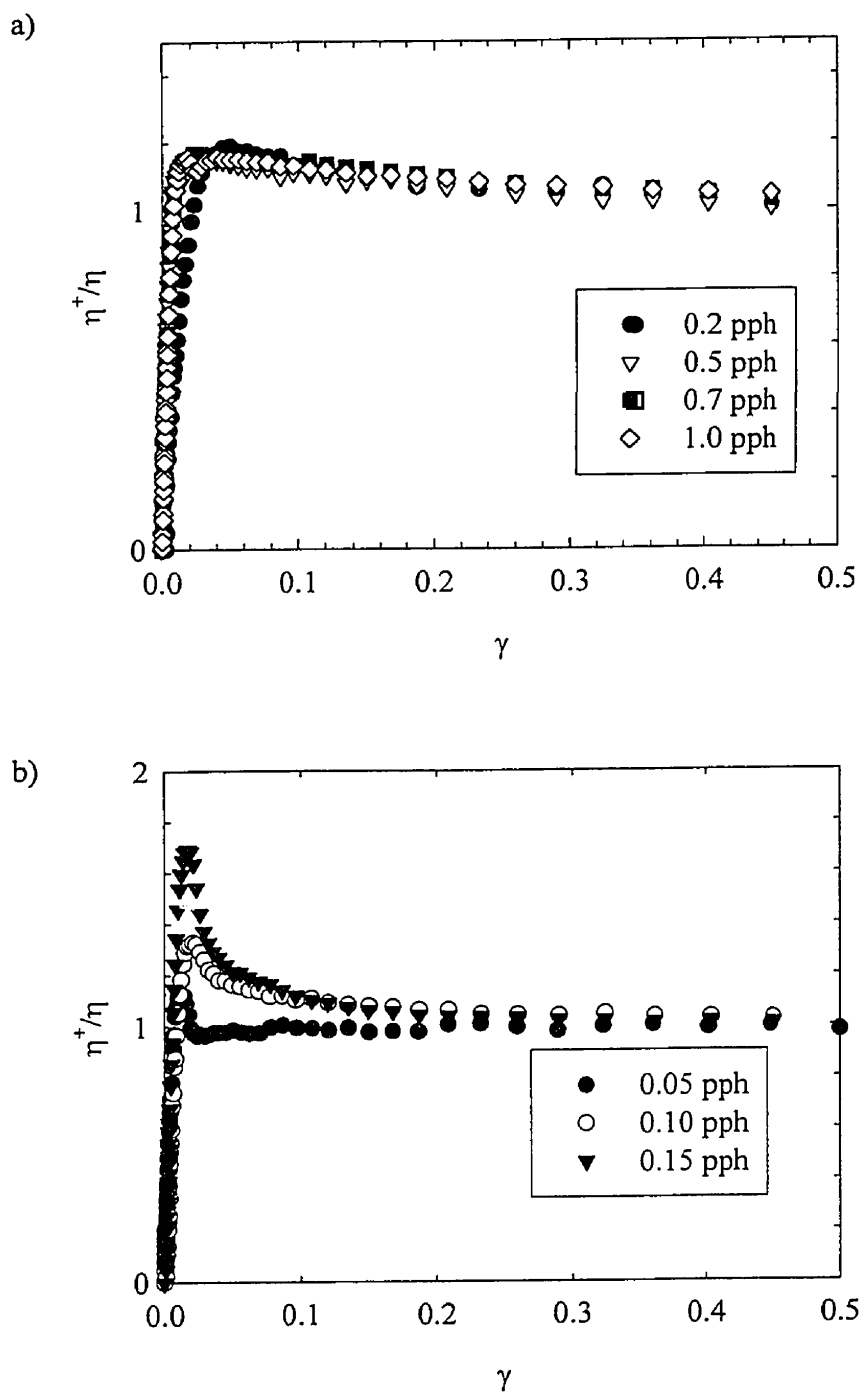


Figure 4.10: Variation of the reduced viscosity with strain at a shear rate of 0.01 s^{-1} for coating colors containing different polymer concentrations; a) CMC; b) PVA.

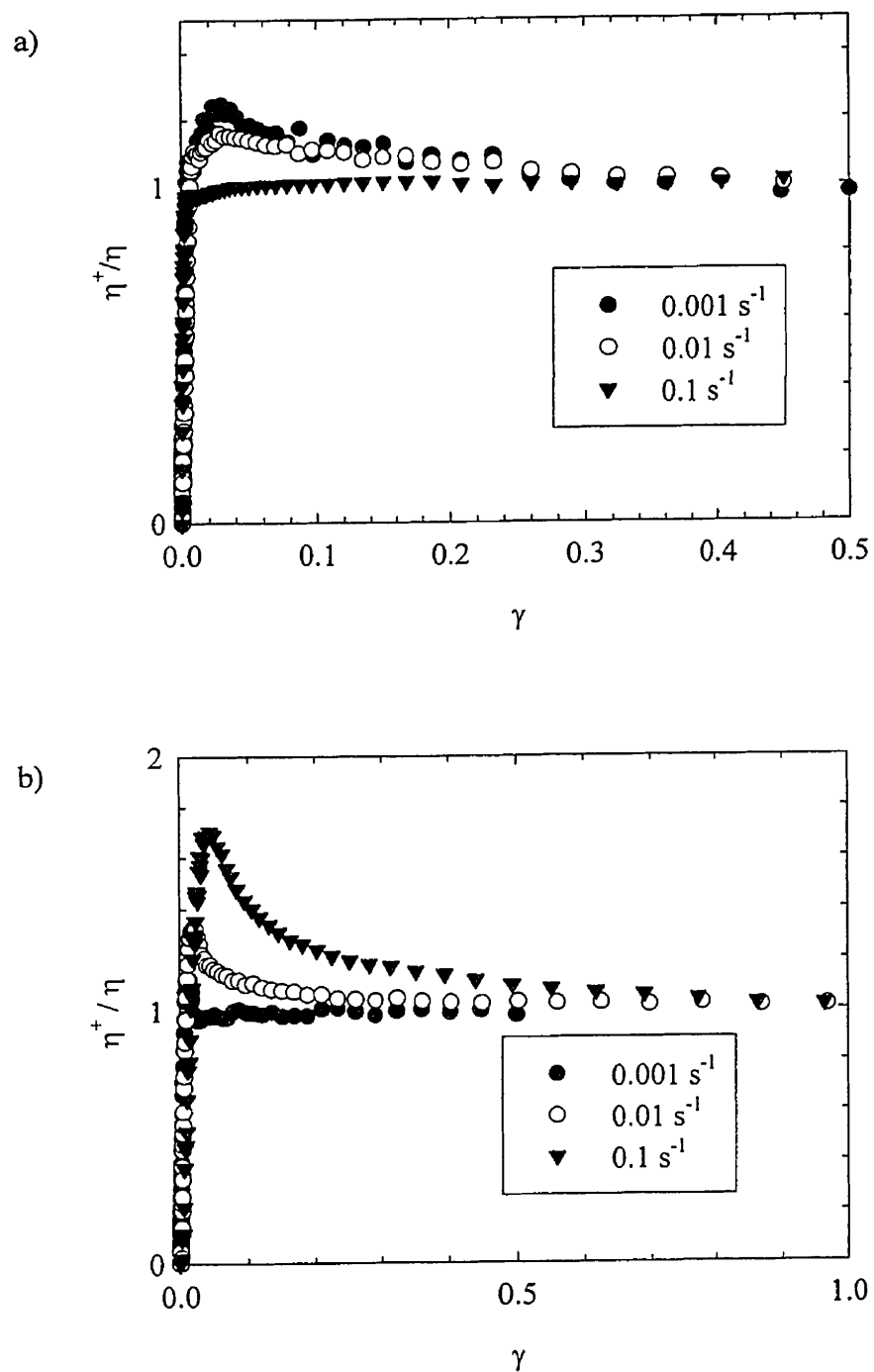


Figure 4.11: Variation of the reduced viscosity with strain for three shear rates;
a) 0.5 pph CMC; 0.1 pph PVA.

The influence of shear rate on the stress growth response is illustrated in Figures 4.11 a) and b) for coating colors with 0.5 pph CMC and 0.1 pph PVA respectively. In these two figures, the shear rate ranges from 0.001 to 0.1 s⁻¹. The overshoot decreases with shear rate for the CMC suspensions whereas it increases for the PVA suspensions as usually observed for polymer solutions [19]. Steady state is reached at smaller strain when the shear rate is increased for the coating colors containing CMC contrary to the PVA suspensions. The strain at which the overshoot appears is of the order of 0.01 for the PVA formulation compared to 0.03 for the CMC case.

5 Discussion

The rheological results are interpreted in light of the previous proposed mechanistic model. The role of the calcined clay particles, the latex and the non adsorbed water-soluble polymer chains is considered as insignificant in this study. Other studies have shown that a neutral latex, like the SBS used here, does not affect the rheological properties. Moreover, as the calcined kaolin represents only a volume fraction of 3.4%, it is assumed to have a minor contribution. The addition of a water-soluble polymer in an aqueous suspension of kaolin particles does not drastically change the rheological behavior of a coating color. In steady shear viscometry, the coating colors are highly shear-thinning due to changes in the structure and/or alignment of the kaolin domains induced by the flow. The structure “breakdown” and complete domains alignment explain the leveling and plateau in the shear viscosity at high shear rates. The relative particle motion in their plane increases the anisotropy of the domains. The linear viscoelastic behavior of suspensions containing a thickener is similar to that of the coating color which does not contain a water-soluble polymer. The elastic modulus is slightly dependent on the frequency and the loss modulus, almost constant initially, increases at high frequencies. This observation suggests that a structure exists independently of the thickener presence. However, the water-soluble polymer increases slightly the shear-thinning character but enhances considerably the viscous and elastic responses of the coating colors. This can be explained by stronger of steric repulsive

forces between the particles due to the adsorbed polymer chains which significantly restrict the particle motion and improve local order inside the domains. As a consequence, the domains are more easily deformed, explaining the properties increase shear-thinning. Therefore, the consistency increase is related to a better organization inside the domains due to stronger repulsive forces rather than to a viscosity increase of the suspended medium as often assumed.

A significant increase of the elasticity of coating color containing CMC or PVA is observed. The distance between particles was estimated to be equal to two times the thickness of the adsorbed polymer layer value. Hence, the repulsive force becomes very strong and the particles position themselves as far apart as possible. This leads to a lattice structure characterized by a frequency-independent elastic modulus. In spite of the important elastic contribution, the viscous modulus increase is not negligible as expected by the large increase of the steady shear viscosity. The enhancement of the viscoelastic properties with polymer concentration are also explained by the increasing number of adsorbed polymer chains and therefore by the rise of the repulsion potential. The elastic modulus increases more rapidly in the case of coating colors containing PVA as shown Figure 4.8 a). Also, a drastic decrease of the linear zone is noted when the polymer concentration increases. Better stabilized is the suspension the more restricted is the linear zone. Furthermore, the critical strain limit of the linear zone decreases more rapidly with polymer concentration in the case of PVA. A similar behavior was observed by Yziquel et al. [18] for fumed silica suspensions. The critical strain was shown to decrease when the interparticles forces increased. However, the mechanism for the structure breakdown in the case of fumed silica suspension is probably quite different as the interparticles forces are attractive. The efficiency of polymer adsorption is more important for a neutral polymer as PVA than for a polyelectrolyte as CMC at the ionic strength considered in this study and in presence of a dispersant.

The viscous properties of coating colors obtained in oscillatory measurements are interpreted in terms of the dissipated energy. A deviation of the classical quadratic behavior

of the dissipated energy vs. strain amplitude is observed when the polymer concentration increases. Yziquel et al. [18] attributed the excess of energy dissipated due to the interactions between particles. The energy is dissipated through two main mechanisms. The first is due to the viscosity of the suspending medium filled with low interacting domains and latex particles and is quadratic with respect to the strain amplitude. The second contribution arises from the microstructure changes induced by flow resulting into an increase in the flow resistance. The larger are the interactions between particles, the higher is the excess dissipated energy. This excess increases with strain amplitude as $E_d \propto \gamma^{0.2+d}$ where the exponent 2 represents the linear viscous contribution and d depends on the interactions between particles. Firth and Hunter [20] have added two other contributions to the excess dissipated energy. The first is the energy dissipated due to the rotation of the aggregates. The second contribution is the energy dissipated by the stretching and the breakdown of the links between the particles. This contribution increases with the interactions between particles. In our case, the high volume fraction restricts significantly the domain motion and the domain rotation can be neglected in oscillatory shear at relatively small strain amplitude and frequency. Then, the rheological behavior is probably to structure changes inside the domains. In oscillatory flow, the structure organization inside a domain is perturbed and if the strain deformation is weak enough, the initial organization is restored during the oscillation cycle. More and more energy is dissipated by the “breakdown” of the structure as the interparticle interactions increase. In this situation, the structure is restored rapidly and then the elastic modulus stays constant. Above an critical strain amplitude, the initial organization of the particles cannot anymore be restored during the oscillation period resulting in a decrease the elasticity of the suspension due to structure changes. For the coating colors studied, the critical strain is the order of 10^{-3} .

Overshoots are observed in stress growth experiments for coating color containing CMC or PVA. These overshoots are related to the existence of a structure. A critical strain is needed to orient the domains. The viscosity decrease is related to the orientation of the domains to an equilibrium state depending on the applied shear rate. As expected, the

magnitude of the overshoot is larger in the case of the PVA and increases with shear rate as observed for typical viscoelastic materials. For the coating colors containing CMC, it seems that the domains are aligned more quickly at high the shear rate. It should be remarked that no overshoot is observed at the largest shear investigated ($\dot{\gamma} > 0.1 \text{ s}^{-1}$). It is interesting to note that the strain needed to orient a domain is the order of 10^{-2} whereas the critical strain obtained in oscillatory shear is smaller than 10^{-3} . This suggests that the structure organization of coating colors does not change in the same way during stress growth experiments than during oscillatory shear flow. The structure organization is perturbed by a smaller strain in oscillatory shear than in stress growth experiments. In stress growth experiment, the structure changes are related to the domains orientation in the flow direction whereas the structure changes are due to a reorganization of particles inside the domain for the oscillatory shear flow.

6 Conclusion

The nonlinear rheological properties of kaolin clay based coating colors containing different CMC and PVA concentrations have been investigated. Water-soluble polymers added to coating colors to control viscosity and water retention increase their shear-thinning properties. It was also found that the presence of polymer reduces the zone of linear viscoelasticity. The nonlinear viscoelastic rheological properties have been studied for small amplitude oscillation shear experiments. The coating color behavior is typical of concentrated suspensions composed of interactive particles which can induce a microstructure of domains of aligned particles. The elastic modulus is constant up to a critical strain and then decreases with increasing strain. The viscous modulus is considerably smaller than the elastic modulus. It increases with strain amplitude to reach a plateau and then decreases at high strain amplitude. The elastic modulus as a function of polymer concentration can be described by a simple power-law expression. The viscous modulus behavior is more complex and is interpreted in terms of dissipated energy.

The dissipated energy was calculated from the oscillatory measurements versus the strain amplitude. It increases with strain according to a power-law relation and, contrary to the linear viscoelastic materials, the exponent is larger than two. The rate of the dissipated energy increases with polymer concentration and then with interactions between particles. The excess rate of the dissipated energy can be attributed to the particle reorganization inside the domains induced by the flow. The studied coating colors are thixotropic materials as evidenced by stress growth results and the variation with time of the elastic modulus after pre-shearing. These suspensions exhibit an overshoot in stress growth experiments, the amplitude of which is clearly related to structure changes.

The nonlinear viscoelastic properties are attributed to the exclusion volume interaction, due to the anisotropy of the suspended phase and the high volume fraction, and to strong particle/particle interactions. The water-soluble polymers used in this work adsorb on the kaolin particle surfaces, and then induce a strong steric repulsion between the particles. The adsorbed polymer layers between adjacent particles are very close, and hence the repulsion potential tends to a very large value. This important interaction induces a structure formation inside a domain. In presence of PVA, the rheological properties of the coating colors are enhanced in comparison with CMC. PVA has hydrogen bonding capacity and then more affinity with the kaolin clay surface than a polyelectrolyte like CMC. The density of adsorbed polymer chains is more important in the case of PVA resulting in a larger repulsion potential. It is possible that there exists other interparticle interactions. The molecular weight distributions of CMC and PVA are large and hence, it is conceivable that some polymer chains can bridge several particles. Furthermore, the influence of calcined kaolin clay particles and the latex neglected in the proposed structure model, may also have a non negligible role.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support received from NSERC and PAPRICAN.

7 References

1. Triantafillopoulos, N.G., "Paper Coating Viscoelasticity and its Significance in Blade Coating", Tappi Press, Atlanta (1996).
2. Grön, J. and Dahlvik, P., "Effect of Coating Colour Chemistry and Temperature on Runnability and Coated Paper Properties", *J. Pulp and Paper Sci.* 23:J422-J427 (1997).
3. Jarstrom, L., Strom, G. and Stenius, P., "The Adsorption of Dispersing and Thickening Polymers and Their Effect on the Rheology of Coating Colors", *Tappi Journal* 101-107 (1987).
4. Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd ed. John Wiley and Sons, New York (1977).
5. Tessier, D., "Behavior and Microstructure of Clay Minerals. Soil Colloids and their Association in Aggregates", De Boodt M, Hayes M. and Herbillon A. Eds Plenum 387:415 (1991).
6. Ramsay, J.D.F. and Lindner, P., "Small Angle Scattering Investigations of the Structure of Thixotropic Dispersions of Smectite Clay Colloids", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89:4207-4214 (1992).
7. Fadat, G. and Rigdahl, M., "Viscoelastic Properties of CMC/latex Coating Colors", *Nordic Pulp and Paper Res.* 1:30-38 (1987).
8. Fadat, G., Engström, G. and Rigdahl, M., "The Effect of Dissolved Polymers on the Rheological Properties of Coating Colours", *Rheol. Acta* 27:289-297 (1988).
9. Engström, G. and Rigdahl, M., "On Transition from Linear to Non-linear Viscoelastic Behavior of CMC/latex Coating Colours", *Nordic Pulp and Paper Res.* 2:63-65 (1991).
10. Carreau, P.J. and Lavoie, P.A., "Coating Colors: A Rheologist Point of View", Tappi Press, Coating Conference Proceedings (1991).
11. Jogun, S. and Zukoski, C.F., "Rheology of Dense Suspensions of Platelike Particles", *J. Rheol.* 40:1211-1232 (1996).

12. Tessier, D., "Étude Expérimentale de l'Organisation des Matériaux Argileux", Thèse, Université Paris VII, INRA Pub, Versailles (1984).
13. Lee, L.T., Rahbari, R., Lecourtier, J. and Chauveteau, G., "Adsorption of Polyacrylamides on the Different Faces of Kaolinites", *J. Coll. Inter. Sci.* 147:351-357 (1991).
14. Chang, S.H., Gupta, R.K. and Ryan, M.E., "Effect of the Adsorption of Polyvinyl Alcohol on the Rheology and Stability of Clay Suspensions", *J. Rheol.* 36, 273-287 (1992).
15. Russel, W.B., Saville, D.A. and Schowalter, W.R., "Colloidal Dispersions", Cambridge Press University (1989).
16. Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, New York (1953).
17. Willenbacher, N., "Unusual Thixotropic Properties of Aqueous Dispersion of Laponite RD", *J. Coll. Interf. Sci.* 182:1-10 (1996).
18. Yziquel, F., Carreau, P.J. and Tanguy, P.A., "NonLinear Viscoelastic Behavior of Fumed Silica Suspensions", Submitted to *Rheol. Acta* (1998).
19. Carreau, P.J., De Kee, D. and Chhabra, R.P., "Rheology of Polymeric Systems. Principle and Application", Hanser, Munich (1997).
20. Frith, B.A. and Hunter, R.J., "Flow Properties of Coagulated Colloidal Suspensions. III The Elastic Flocc Model", *J. Coll. Interf. Sci.* 57:266-275 (1977).

CHAPITRE 5:

**RHEOLOGICAL MODELING OF CONCENTRATED
COLLOIDAL SUSPENSIONS**

F. Yziquel, P.J. Carreau, M. Moan* and P.A. Tanguy
Centre de Recherche Appliquée sur les polymères, CRASP,
Department of Chemical Engineering, École Polytechnique,
P.O. Box 6079, Stn Centre Ville, Montréal, QC, H3V 1B9, Canada

*On leave from Laboratoire Mécanique et Matériaux,
Université de Brest, France

Dans ce dernier article nous proposons un modèle rhéologique capable de décrire le comportement rhéologique de suspensions aussi différentes du point de vue des interactions physico-chimiques que les suspensions de fumée de silice dans un milieu suspendant non polaire et que les sauces de couchage caractérisées dans les deux articles précédents.

1 Abstract

The use of concentrated colloidal suspensions is common in several industries such as paints, foodstuffs and pulp and paper. These suspensions are generally composed of strongly interactive particles. If the attractive forces dominate the repulsion and Brownian forces, the particles aggregate to form a three-dimensional network yielding a gel structure. Under flow, the microstructure of suspensions is drastically changed. Therefore, the rheological properties are governed by the kinetics of breakdown and build-up of the structure. In this work, we propose a structural network model based on a modified upper convected Jeffreys model with a single relaxation time and a kinetic equation to describe the flow-induced microstructure evolution. Three distinct kinetic equations are tested for this purpose. The proposed model describes yield and thixotropic phenomena, nonlinear viscoelastic behavior of suspensions of colloidal particles and output signal distortions observed for relatively small strain amplitude during oscillatory measurements. Shear overshoots observed in start-up flows are correctly predicted. A comparison of model predictions and experimental data for fumed silica and industrial (coating colors) suspensions is also presented. However, different model parameters have to be used to correctly predict the different flow properties indicating that the proposed kinetic equations will have to be enhanced for more versatility.

2 Introduction

Concentrated suspensions of colloidal particles exhibit a very wide range of rheological behavior depending on the nature and magnitude of the interactions between particles (Russel [1]). These interactions depend on different factors as the physico-chemical properties of particles, the suspending medium nature (Yziquel et al. [2], Khan and Zoeller [3]), the concentration of added stabilized agent (Cabane et al. [4], Zaman et al. [5]) and the temperature (Rueb and Zukoski [6]). When the attractive forces dominate, the suspended particles form aggregates and the material become highly non-Newtonian. If the forces are sufficiently important, these aggregates grow to form a network. These suspensions exhibit two important properties which pose a lot of practical and theoretical problems related to yield stress and thixotropy. The rheological behavior is governed by the evolution of the induced microstructure and, therefore, by the competition between breakdown under shearing and build-up at rest. The material characteristic time depends on the magnitude of the interactions in the suspension. The breakdown is related to shear flow and the bonding forces between particles whereas the build-up is essentially due to the Brownian motion and the collision probability between two particles or one particle with a cluster. Shear induced structure changes have been extensively studied experimentally. In particular, Ackerson and Clark [7] and Laun et al. [8] using light scattering and neutron scattering techniques respectively demonstrated the complex evolution of the microstructure of colloidal suspensions at rest and under shear.

The yield stress is generally characterized by the forces needed to break down the microstructure. It is often described by simple models using a yield criterion introduced by Bingham [9]. An extension of this concept proposed by Oldroyd [10] considers that the fluid behaves like a linear Hookean elastic material before yielding and a fluid after yielding:

$$\begin{aligned}\sigma &= G\gamma, & |\sigma| < \sigma_o \\ \sigma &= \left(\frac{\sigma_o}{|\dot{\gamma}|} + \eta \right) \dot{\gamma}, & |\sigma| > \sigma_o\end{aligned}\quad (5.1)$$

where G is the elastic modulus, σ_o is the yield stress and η is the viscosity after yielding. Yoshimura and Prud'homme [11] used this equation with a Newtonian viscosity to model the response of oil in water emulsions to oscillatory deformations in the nonlinear regime. The Oldroyd equation was also used by Doraiswamy et al. [12] with a power-law viscosity to describe the rheological properties of a suspension of silicon particles in polyethylene. They obtained a correlation between the steady shear and the complex viscosity. The Oldroyd equation allows a good qualitative prediction of the rheological behavior of systems with yield stress in dynamic measurements [2], but as it does not include time-dependent effects, it is not capable of describing thixotropic fluids.

Thixotropy was extensively studied for various industrial materials (suspensions, liquid crystals, elastomers ...). Mewis [13] and more recently Barnes [14] have presented extensive reviews of the subject. Thixotropy is characterized by a decrease of the microstructure degree with time under flow, followed by a recovery when the shear stress or shear rate is set equal to zero. Therefore, the material responses depend on the structure which changes with the flow parameters. Thixotropic behavior is generally described using a kinetic equation, analogous to kinetics of reversible chemical reactions. A structural parameter, ξ , is used where $\xi = 1$ for completely built-up structure and $\xi = 0$ for completely broken-down structure. The structural parameter is proportional to the total number of bonds and the evolution is described by a kinetic equation of the following form given by Barnes [14]:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = a (1 - \xi)^{b+c} \xi \dot{\gamma}^d \quad (5.2)$$

where a , b , c and d are characteristic parameters of the material. The rate of microstructure

changes is given by the sum of a build-up and a breakup terms. The creation process is assumed to be due only to the Brownian motion. This build-up term depends on the available bonding number assumed to be proportional to $(1-\xi)$, with $\xi = 1$ corresponding to the bonding number at the equilibrium. The breakup of the structure is induced by the shear rate and depends on the bonding number. The parameter c can be positive or negative: $c > 0$ allows for the description of shear-induced structure as proposed by Cheng and Evans [15] and more recently generalized by De Kee and Chang Man Fong [16]. The $c < 0$ corresponds to the general case of destructure.

Equation (5.2) has been used to describe thixotropic phenomena in purely viscous fluids by Quemada [17] for blood and by De Kee et al. [18] for various food systems. Only few authors made use of such kinetic equation to account for viscoelastic effects. Leonov [19] used a similar concept to describe the rheological behavior of highly filled polymers containing small interacting particles. Coussot et al. [20] applied a modified Leonov model to describe the rheological properties of concentrated suspensions in a Newtonian solvent. They assumed that the total stress contains two main contributions: a viscoelastic contribution, σ^e , from interactions between particles and a viscous one from the suspending medium:

$$\sigma = \sigma^e + \eta_m \dot{\gamma} \quad (5.3)$$

where η_m is the suspension viscosity in absence of interactions.

The viscoelastic contribution is described by a Maxwell-type equation:

$$\frac{1}{G} \frac{\partial \sigma^e}{\partial t} + \frac{\sigma^e}{\eta(\xi)} = \dot{\gamma} \quad (5.4)$$

where G is the elastic modulus of the structure and $\eta(\xi)$ is the viscous term which depends on the structural factor ξ . This factor (proportional to the total number of bonds) can be

determined from the following kinetic equation:

$$\chi(\xi, \dot{\gamma}) \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{1 - \xi}{\theta} = \xi \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} \quad (5.5)$$

where γ_c is the yield strain, θ a characteristic time and χ a kinetic function. The viscosity and the structural factor are related by the following empirical relations:

$$\eta(\xi) = \frac{\eta_p}{f(\xi)} \quad (5.6)$$

with

$$f(\xi) = \frac{\xi^{1-n} - 1}{n} \quad (5.7)$$

where n is an empirical parameter. For steady state conditions, with $n = 0$, equations 5.5 to 5.7 reduce to the Bingham model. This model provides only a qualitative description of the dynamic behavior of colloidal suspensions as shown by Yziquel et al. [2]. The model is shown to correctly predict decrease of the elastic modulus with increasing strain amplitude above a critical strain. However, the values of the loss modulus are considerably overestimated.

Similar kinetic structural equations have also been used to predict nonlinear viscoelastic effects observed in polymer melts and solutions for large amplitude oscillatory shear and for stress growth and relaxation. The theories are based on the transient network models developed by Green and Tobolsky [21], Lodge [22] and Yamamoto [23]. The evolution of the structure is not described in terms of breakdown and build-up of the microstructure, but in terms of generation and destruction of polymeric chain entanglements (or junctions) where the structural parameters, ξ_i , indicate how far the internal structure is away from the equilibrium state. Marrucci et al. [24] introduced a kinetic rate equation

combined with the upper convected Maxwell model:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sum_i \sigma_i \\ \frac{\sigma_i}{G_i} + \lambda_i \frac{\delta}{\delta t} \left[\frac{\sigma_i}{G_i} \right] &= \lambda_i \dot{\gamma} \\ G_i &= G_{oi} \xi_i, \quad \lambda_i = \lambda_{oi} \xi_i^{1.4}\end{aligned}\tag{5.8}$$

where σ is the extra stress tensor, σ_i is the i th spectral component and $\dot{\gamma}$ is the rate deformation tensor. G_{oi} and λ_{oi} are the equilibrium (no flow) values. The dependence of λ_i is chosen so that the zero shear viscosity is proportional to $c^{3.4}$, where c is the polymer concentration. The contravariant (upper) convected derivative is defined by:

$$\frac{\delta \sigma_i}{\delta t} = \frac{d\sigma_i}{dt} - \nabla v \cdot \sigma_i - \sigma_i \cdot \nabla v^T \tag{5.9}$$

The kinetic equation is given by

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = \frac{1 - \xi_i}{\lambda_i} - \frac{a}{\lambda_i G_i} |\xi_i II_{\sigma_i}|^{1/2} \tag{5.10}$$

where ξ_i , the structural parameter, ranges from 0 to 1 and a is a dimensionless parameter obtained by fitting steady shear viscosity data; II_{σ_i} is the second invariant of the extra stress tensor σ . The first term of the kinetic equation is related to the generation of entanglements due to the Brownian motion and the second to the destruction of entanglements induced by stress.

Different kinetic equations have been proposed. Acierno et al. [25] introduced the first invariant of the extra stress tensor, I_σ , in the kinetic equation which is given by:

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = \frac{1 - \xi_i}{\lambda_i} - \frac{\alpha \xi_i}{\lambda_i} \left[\frac{I_{\sigma_i}}{2G_i} \right]^{1/2} \quad (5.11)$$

Acierno et al. [25] reported a good agreement between the network model predictions and the experimental data in shear and elongation stress growth for a low density polyethylene melt (LDPE). Mewis and Denn [26] proposed a modified expression of the Acierno kinetic equation:

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = k_1 \frac{1 - \xi_i}{\lambda_i^m} - \frac{k_2 \xi_i}{\lambda_i^m} \left[\frac{I_{\sigma_i}}{2G_i} \right]^{m/2} \quad (5.12)$$

where k_1 and k_2 are kinetic constants characterizing, respectively, the entanglements generation due to the Brownian motion and the entanglement destruction induced by the flow and m is a dimensionless parameter. According to Giacomini and Oakley [27], this equation coupled with the upper convected Maxwell model allows a good description of the LDPE under large amplitude oscillation shear flow.

Liu et al. [28] suggested that the destruction of entanglements depends on the second invariant of the rate of deformation, $II_{\dot{\gamma}}$, on the following way:

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = k_1 \frac{1 - \xi_i}{\lambda_i^m} - \frac{k_2 \xi_i}{\lambda_i^m} \left[\frac{II_{\dot{\gamma}}}{4} \right]^{m/2} \quad (5.13)$$

Liu et al. [28] obtained good agreement between the model predictions and the experimental data in shear and extensional flows for a polyisobutylene in decalin. The spectrum of the relaxation times, λ_{oi} , was obtained from the molecular weight distribution.

It should be mentioned that the use of the second invariant of the rate of deformation tensor is often criticized. Indeed, as the amplitude of the shear rate ($\dot{\gamma}\omega$) in oscillatory flow increases with the frequency, this implies that the linear zone decreases with increasing frequency. This is not verified experimentally for homogeneous polymer systems. For this reason, the so-called rate dependent constitutive equations are often considered as inadmissible equations (Marrucci and Astarita [29]).

The objective of this paper is to develop a model based on the transient network theories to describe the rheological behavior of suspensions which are thixotropic and have an apparent yield stress. In the first part, a structure-dependent model with three different kinetic equations to characterize the evolution of the microstructure as a function of the flow parameters is proposed. The model is used to describe the rheological behavior of two distinct suspensions: fumed silica particles dispersed in paraffin oil and coating colors, similar to those used in coated paper industries. The results of experimental data and theoretical predictions are compared and discussed in the final part.

3 Structure-dependent model

We propose a kinetic network model based on ideas of Marrucci et al. [24] and Coussot et al. [20] to describe the nonlinear behavior of concentrated suspensions composed by interactive particles. We assume that the flow properties are controlled by the simultaneous breakdown and the build-up of the suspension microstructure. In Coussot et al. [20], the total stress contains a viscoelastic contribution due to interactions between particles and a Newtonian contribution due to the suspending medium. The stress is described by a modified upper convected Jeffreys model with a single relaxation time:

$$\frac{\delta}{\delta t} \left[\frac{\sigma}{G(\xi)} \right] + \frac{\sigma}{\eta(\xi)} = \left(1 + \frac{\eta_{\infty}}{\eta(\xi)} \right) \dot{\gamma} + \eta_{\infty} \frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{\dot{\gamma}}{G(\xi)} \right) \quad (5.14)$$

with

$$G(\xi) = G_o \xi + G_\infty \quad (5.15)$$

where η_∞ and G_∞ are the viscosity and the elastic modulus respectively for the destroyed structure and the solvent and $G_o + G_\infty$ the equilibrium value of the elastic modulus of the structure. $\delta / \delta t$ is the upper convected derivative defined by Equation 5.9. Contrary to Coussot et al.[20], we assume that the modulus depends on the structural parameter as proposed by Marrucci et al.[24] and Quemada [30]. It varies from $G_o + G_\infty$ for a completely structured network to G_∞ for a completely broken down system. $\eta(\xi)$ is the structured viscosity defined by the following relation:

$$\eta(\xi) = \frac{\eta_o}{f(\xi)} \quad (5.16)$$

where η_o is a characteristic viscosity and $f(\xi)$ an empirical structural function defined in such a way that an elastic behavior is predicted at very small strain and the steady shear viscosity described by a power-law expression with a limiting high shear rate viscosity.

The evolution of the structural parameter, ξ , is described following three possible kinetic equations which depend on the flow parameters. The first one assumes that structure changes are due to the rate-of-strain; the second one supposes that this evolution is associated with the stored elastic energy as in polymer systems; the third one is related to the rate of energy dissipated.

According to Leonov [19], the structure changes can be interpreted in terms of the second invariant of the rate-of-strain tensor, $II_{\dot{\gamma}}$. We propose a kinetic equation which assumes that the breakdown of the structure is controlled by the second invariant of the rate-of-strain tensor. The evolution of the microstructure is given by the following kinetic equation:

$$\frac{\lambda_o}{k_1} \frac{\partial \xi}{\partial t} = (1 - \xi) - \frac{k_2}{k_1} \xi \lambda_o^2 \frac{II_{\dot{\gamma}}}{4} \quad (5.17)$$

where k_1 and k_2 are kinetic constants for the thermal build-up of the suspension microstructure and for the shear induced breakdown respectively and λ_o is a characteristic relaxation time. Contrary to Acierno et al. [25], the characteristic relaxation time is assumed to be constant and is given by the relation:

$$\lambda_o = \frac{\eta_o}{G_o + G_{\infty}} \quad (5.18)$$

A characteristic relaxation time which is a function of the structural parameter ξ cannot be used in this case. The relaxation time would become infinite when the suspension is completely structured ($\xi = 1$). The structural function is given by:

$$f(\xi) = \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right)^{(1-n)/2} \quad (5.19)$$

According to Acierno et al. [25], the stored elastic energy is assumed to be proportional to the first invariant of the stress tensor I_{σ} . Hence, the second kinetic equation proposed is:

$$\frac{\lambda_o}{k_1} \frac{\partial \xi}{\partial t} = (1 - \xi) - \frac{k_2}{k_1} \xi \sqrt{\frac{|I_{\sigma}|}{2G(\xi)}} \quad (5.20)$$

As the first kinetic equation the characteristic time is assumed constant. The structural function, is related to the structural parameter by the following expression:

$$f(\xi) = \left(\left(\frac{1}{\xi} - 1 \right) \sqrt{\frac{k_1}{k_2} \left(\frac{G_o}{G_o + G_{\infty}} (\xi - 1) + 1 \right)} \right)^{1/n-1} \quad (5.21)$$

where n is an empirical power-law coefficient.

We finally propose another kinetic equation which assumes that the breakdown of the suspension microstructure is related to the double dot product of the stress and the rate-of-deformation tensors, that is the rate of energy dissipated by the flow process. This idea has also been used in other engineering fields like mixing. In turbulent mixing flows, the dissipation of energy is directly related to the micromixing mechanism (Villermaux [31]). The proposed kinetic equation is then:

$$\frac{\lambda_o}{k_1} \frac{\partial \xi}{\partial t} = (1 - \xi) - \frac{\lambda_o^2 k_2}{\eta_o k_1} \xi |\sigma : \dot{\gamma}| \quad (5.22)$$

Via Equation 22, we propose that the structure breakdown is directly proportional to the dissipated power. The structural function is then given by the following relation:

$$f(\xi) = \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right)^{\frac{(1-n)}{(1+n)}} \quad (5.23)$$

Note that the expressions 5.19, 5.21 and 5.23 have been chosen to give the same expression for the steady shear viscosity. The rheological models contain seven adjustable parameters G_o , G_∞ , k_1 , k_2 , λ_o (or η_o), η_∞ and n .

4 Analysis

As we will see in the forthcoming, several rheological tests including shear flow have been used. In shear flow, Equation 5.14 reduces to:

$$\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial t} + \left(G(\xi) \frac{f(\xi)}{\eta_0} - \frac{G_0}{G(\xi)} \frac{\partial \xi}{\partial t} \right) \sigma_{11} - 2 \dot{\gamma} \sigma_{12} = 0 \quad (5.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial t} + \left(G(\xi) \frac{f(\xi)}{\eta_0} - \frac{G_0}{G(\xi)} \frac{\partial \xi}{\partial t} \right) \sigma_{12} = \\ \left(G(\xi) \left(1 + \frac{\eta_\infty f(\xi)}{\eta_0} \right) - \eta_\infty \frac{G_0}{G(\xi)} \frac{\partial \xi}{\partial t} \right) \dot{\gamma} + \eta_\infty \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial t} \end{aligned} \quad (5.25)$$

$$\frac{\partial \sigma_{22}}{\partial t} + \left(G(\xi) \frac{f(\xi)}{\eta_0} - \frac{G_0}{G(\xi)} \frac{\partial \xi}{\partial t} \right) \sigma_{22} = 0 \quad (5.26)$$

$$\sigma_{33} = 0 \quad (5.27)$$

As Equation 5.26 holds also for steady shear flow, σ_{22} is equal to zero. For the kinetic equations, the first invariant of the stress tensor and the second invariant of the rate-of-strain can be simplified. Hence Equations 5.17, 5.20 and 5.22 become:

$$\frac{\lambda_o}{k_1} \frac{\partial \xi}{\partial t} = (1 - \xi) - \frac{k_2}{k_1} \xi (\lambda_o \dot{\gamma})^2 \quad (5.28)$$

$$\frac{\lambda_o}{k_1} \frac{\partial \xi}{\partial t} = (1 - \xi) - \frac{k_2}{k_1} \xi \sqrt{\frac{|\sigma_{11}|}{2G(\xi)}} \quad (5.29)$$

$$\frac{\lambda_o}{k_1} \frac{\partial \xi}{\partial t} = (1 - \xi) - \frac{\lambda_o^2 k_2}{\eta_o k_1} \xi |\sigma_{12} \dot{\gamma}| \quad (5.30)$$

For steady state flow, these equations can be easily solved to obtain the steady shear viscosity and the primary and secondary normal stress coefficients given by:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}} = \eta_o \left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \lambda_o \dot{\gamma} \right)^{n-1} + \eta_\infty \quad (5.31)$$

$$\begin{aligned} \psi_1(\dot{\gamma}) &= \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\dot{\gamma}^2} \\ &= 2 \left(\eta_o \left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \lambda_o \dot{\gamma} \right)^{n-1} + \eta_\infty \right) \left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \lambda_o \dot{\gamma} \right)^{n-1} \frac{1}{\frac{G_o}{1 + \left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \lambda_o \dot{\gamma} \right)^2} + G_\infty} \end{aligned} \quad (5.32)$$

$$\psi_2(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\dot{\gamma}^2} = 0 \quad (5.33)$$

The viscosity function is reduced to a power-law relation with a limiting high shear rate viscosity. Figure 5.1 illustrates the viscosity and the first normal stress coefficient as function of the shear rate for the case $n = 0.1$ predicted by the proposed model. The first normal stress coefficient presents an inflexion point near 3 s^{-1} and tends to zero at high shear rates. The primary normal stress coefficient limiting behavior are:

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \psi_1(\dot{\gamma}) \propto \dot{\gamma}^{-2+2n} \quad (5.34)$$

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \psi_1(\dot{\gamma}) \propto \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5.35)$$

For $n = 1$, the model predicts that the first normal stress difference ($\sigma_{11} - \sigma_{22}$) is quadratic with respect to the shear rate, as for a second order fluid. For $n = 0$, the viscosity is that of a Bingham fluid and the proposed model predicts that the first normal stress difference is constant at low shear rate and then increases linearly with shear rate at high shear rates.

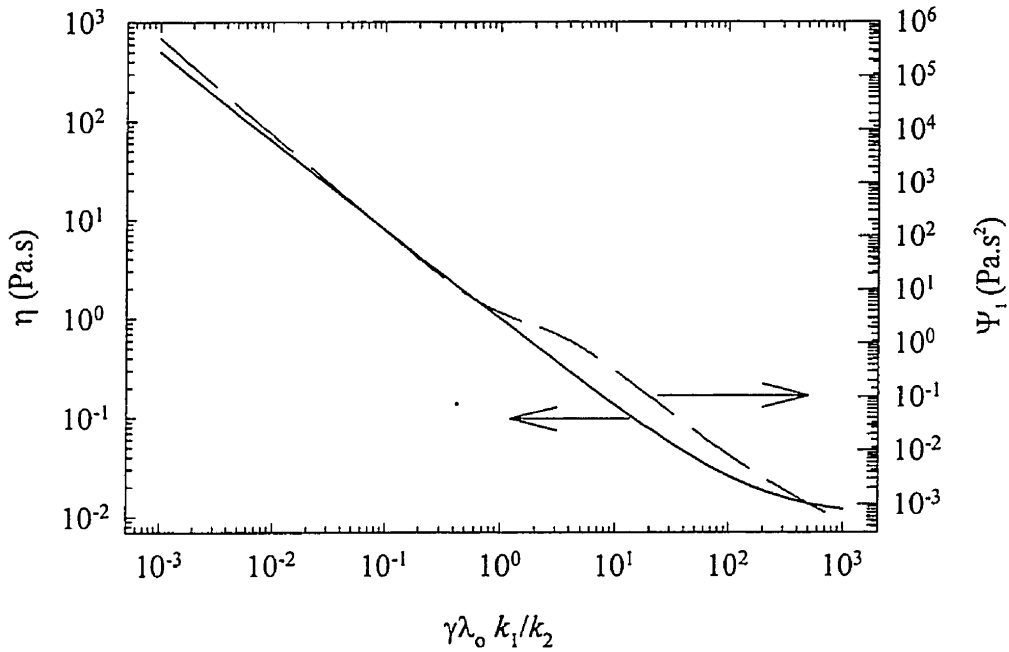


Figure 5.1: Steady shear viscosity and first normal stress coefficient as function of the dimensionless shear rate predicted by the model ($n = 0.1$, $G_o + G_\infty = 1$, $G_o/(G_o + G_\infty) = 0.9$, $\eta_\infty = 0.01$ Pa.s).

Equations (5.24), (5.25), (5.28), (5.29) and (5.30) can be numerically solved to predict the dynamic properties of suspensions using a fifth order Runge-Kutta method. Above a critical strain, the output signal waveform is no longer sinusoidal. Therefore, the elastic and viscous moduli are taken as the first harmonics of the output signal determined using a Fast Fourier Transform. In this study, all dynamic moduli reported here were obtained from steady wave output signals corresponding to pseudo-steady structural states. Therefore, the value of k_i has no influence on the dynamic moduli predictions at low strain values. For the suspensions composed of interactive particles, the elastic modulus depends slightly on the frequency at small strain amplitude, then $G_o + G_\infty$ is obtained from the experimental value at small frequencies. The ratio k_2/k_i sets the value of the critical strain from which the elastic modulus begins to decrease. $G_o/(G_o + G_\infty)$ controls the slope of the elastic modulus after the critical strain. For the rate-dependent and energy models, little influence of the parameter n is noted and the viscous modulus is controlled by the characteristic time λ_o . In contrast for the stress-dependent model, the value of the viscous modulus is controlled by n and λ_o .

Figure 5.2 shows the influence of the frequency on the elastic and viscous moduli at small strain amplitude ($\gamma^o = 10^{-3}$) for three different values of the high shear viscosity value, η_∞ . The three models predict a constant elastic modulus at low frequencies and a rise of the viscous modulus at high frequencies proportional to ω . The high shear viscosity has no effect on the elastic modulus value, but it influences drastically the viscous modulus behavior. For the three models, the viscous modulus is proportional to the high shear viscosity at high frequency. This high shear viscosity characterizes the purely viscous contribution of the model. The stress-dependent model predicts an elastic modulus almost frequency independent and a viscous modulus which is proportional to the frequency over the whole frequency range. The rate-dependent and energy-dependent model predictions are similar. The elastic modulus decreases at high frequency to reach a plateau value equal to G_∞ . However, the energy-dependent model predicts this decrease at considerably higher frequency. The viscous modulus predicted by the rate-dependent and the energy-dependent

models exhibits a shoulder at low frequencies. In this region, the viscous modulus value is higher than that predicted by the stress-dependent model. For the rate-dependent and energy-dependent models, the viscosity contribution due to the structure is not negligible for relatively small values of the high shear viscosity. At small strain amplitude, the stress-dependent model predicts that the structure contribution is independent of the frequency contrary to the rate-dependent and the energy-dependent models. Nevertheless, the frequency dependence is less drastic in the case of the energy-dependent model.

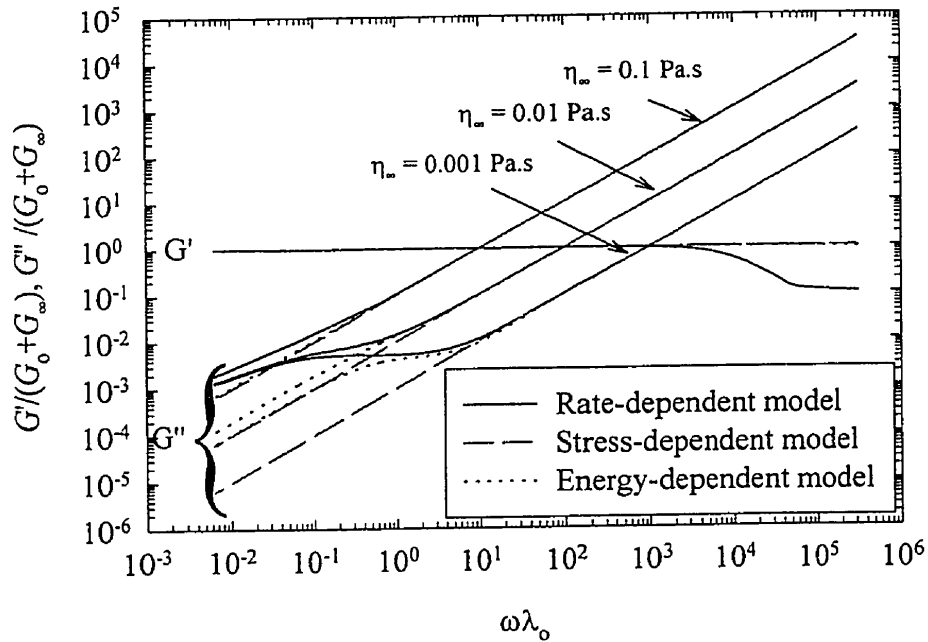


Figure 5.2: Elastic and loss moduli vs. dimensionless frequency predicted by the three proposed models for different high shear viscosity values ($n = 0.1$, $G_0/(G_0 + G_\infty) = 0.9$, $k_2/k_1 = 1$).

Figure 5.3 reports the stress growth and relaxation at different shear rates as a function of dimensionless time, $\lambda_0 t$. The three models predict overshoots; their magnitude

and the time required to reach the steady state increase with shear rate. However, the stress-dependent model predicts oscillations in stress growth for the highest shear rate value. The predictions of the rate-dependent and energy-dependent models are very similar for stress growth and relaxation. Relaxation plateaus are predicted. The difference between the initial stress value and the plateau increases with shear rate. This behavior is a characteristic of a solid. At small shear rates, these two models predict that the structure is little affected and this value goes rapidly to 1. The viscosity value tends to an infinite value and only the purely elastic contribution in the Jeffreys equation is important. Contrary to the rate-dependent and the energy-dependent models, no relaxation plateau is predicted by the stress-dependent model. The shear stress relaxes very slowly to zero. In this case, the structure breakdown is controlled by the first normal stress. In relaxation, the breakdown contribution in the kinetic equation is not equal to zero, but decreases with the first normal stress value. Therefore, the structure relaxation decreases at a slower rate than in the case of the two other models and no plateau can be predicted. Note that all model predicts the same pattern for the first normal stress difference as for the shear stress.

In this test, the most important parameter is k_1 which is related to thixotropy. This parameter controls the amplitude of the overshoots and the relaxation plateau values for the transient shear and first normal stress difference. For the three proposed kinetic equations, the amplitude of the overshoots and the relaxation plateau increase with k_1 . As expected, the ratio k_2/k_1 controls the steady state value and the characteristic time, λ_0 , as well as the elastic modulus, $G_0 + G_\infty$, determine the slope of the transient stresses at small strain. Little influence of the parameters n and $G_0/(G_0 + G_\infty)$ was noted. Nevertheless, in the Newtonian case ($n = 1$) no overshoot is predicted for all models. For the stress-dependent model, an increase of the oscillations is observed when the parameter $G_0/(G_0 + G_\infty)$ decreases (results not shown here).

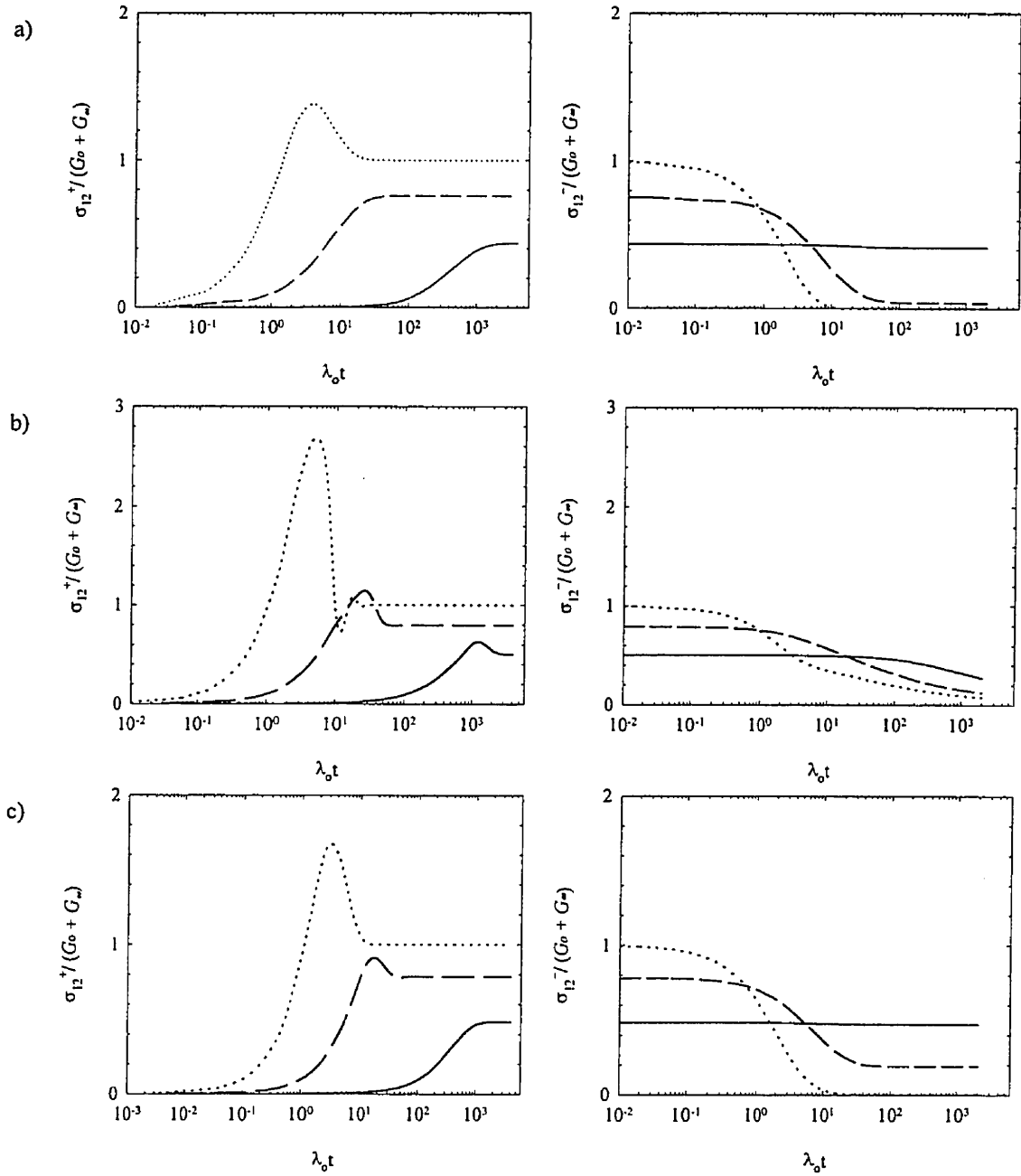


Figure 5.3: Stress growth and relaxation as function of dimensionless time predicted by the proposed model with the three kinetic equations at various shear rate; (—) 0.001 s^{-1} ; (---) 0.1 s^{-1} ; (.....) 1 s^{-1} ; ($n = 0.1$, $G_0 + G_\infty = 1 \text{ Pa}$, $G_0 / (G_0 + G_\infty) = 0.9$, $\eta_\infty = 0 \text{ Pa.s}$, $k_1 = 10$); a) Rate-dependent model; b) Stress-dependent model; c) Energy dependent model.

5 Experimental

Two distinct systems which are thixotropic and have a solid-like behavior at low strain are chosen to illustrate this study. The first system is a suspension of fumed silica particles in paraffin oil with different mass fractions and the second is a coating color similar to coating colors used for paper offset printing applications. The rheological behavior of these two systems was studied by Yziquel et al. [2] and [32].

Fumed silica particles Aerosil A200 (Degussa Corporation) have been selected. Aerosil A200 particles have a diameter of 12 nm. They are hydrophilic fumed silica with surface silanol groups that can participate in hydrogen bonding. The fumed silica particles were mixed in a paraffin oil (Anachemia), a Newtonian fluid with a viscosity of 0.07 Pa.s at 25°C. Since the paraffin oil has no hydrogen bonding capacity, the particles can only interact between themselves and form a network. The concentrations of fumed silica used ranged from 7.0 to 14.5 mass %.

Paper coating colors are concentrated aqueous suspensions. The coating colors are applied at high speed on the surface of paper to improve the optical performance, the surface quality and the printing properties of the final product. They consist mainly of mineral pigments (kaolin), a natural (starch) or synthetic (latex) binder and a water-soluble polymer. In this work, coating colors were prepared from a slurry composed of 70 mass % of pigments, containing 90 % of the delaminated kaolin and 10 % of the calcined kaolin particles. The dispersion of this slurry was optimized by adding 0.15 pph (parts per 100 parts of dry pigments) dispersant. The coating colors had a solid content of 60 mass % and contained 10 pph latex (Styrene-Butadiene-Styrene, Genflo, Gencorp). The amount of PVA (Polyvinyl Alcohol, Elvanol, Dupont) used as the water-soluble polymer was varied between 0.10 and 0.25 pph. These suspensions were stabilized by steric repulsion of polymer chains adsorbed on the particles surface. More details on the suspensions used can be found in Yziquel et al. [2] and [32].

For the fumed silica suspensions, dynamic measurements were conducted on two different rheometers: a stress-controlled rheometer (CVO, Bohlin) and a strain-controlled rheometer (VOR, Bohlin). Two cone and plate geometries were used: 50 mm diameter and a cone angle of 4 degrees for the CVO and 30 mm diameter and a cone angle of 5.2 degrees for the VOR. All measurements were carried out at 25 °C. In all cases, the samples were allowed to rest, before any measurements, until the elastic modulus reached a plateau at very low strain. The results were checked on the two rheometers and the data reported here were reproducible with a relative error of less than 15%. These two rheometers were also used to ensure that the observed phenomena were real rheological effects and not experimental artefacts. The rheological measurements of the coating colors were carried out with a stress-controlled rheometer (CVO, Bohlin) for the oscillatory experiments and a strain-controlled rheometer (ARES, Rheometric Scientific) for the stress growth and viscometry experiments using a concentric cylinder geometry. The inner cylinder diameters were 25 and 32 mm with a gap size of 1.2 and 1 mm for the CVO and the ARES respectively. A thin layer of oil was placed on the top of the sample to avoid evaporation. All tests were performed at 23 °C. Before each test and for all suspensions, a pre-shearing at a shear rate of 300 s⁻¹ during 200 s followed by a rest time of 1800 s was applied. This shear preconditioning allowed to have a reproducibility within $\pm 10\%$.

6 Results and discussion

The model predictions for the three proposed kinetic equations are compared with the experimental data of two different suspensions: a coating color and a fumed silica suspension. These suspensions differ mainly in the nature of the structure. The coating color is a concentrated suspension of 34 vol. % mineral pigment stabilized sterically by a water-soluble polymer adsorbed on the pigment surface. Their nonlinear behavior can be attributed to the motion and restoration of the particle equilibrium position. The structure formed by the fumed silica particles in mineral oil is very different. The particles interact between themselves through hydrogen bonding to induce a network. Under flow, the breakdown and

build up of the network lead to a nonlinear behavior.

6.1 Coating color suspensions

The steady state viscosity of coating colors containing 0.1 to 0.25 pph PVA is presented in Figure 5.4 for shear rates ranging from 10^{-2} to 300 s^{-1} . An important shear thinning effect followed by a constant viscosity at high shear rates is noted. The proposed model describes adequately the viscosity of the two coating colors. The parameters are reported in Table 5.1. The power-law exponents of the two suspensions are very close whereas the high shear viscosity increases with polymer concentration.

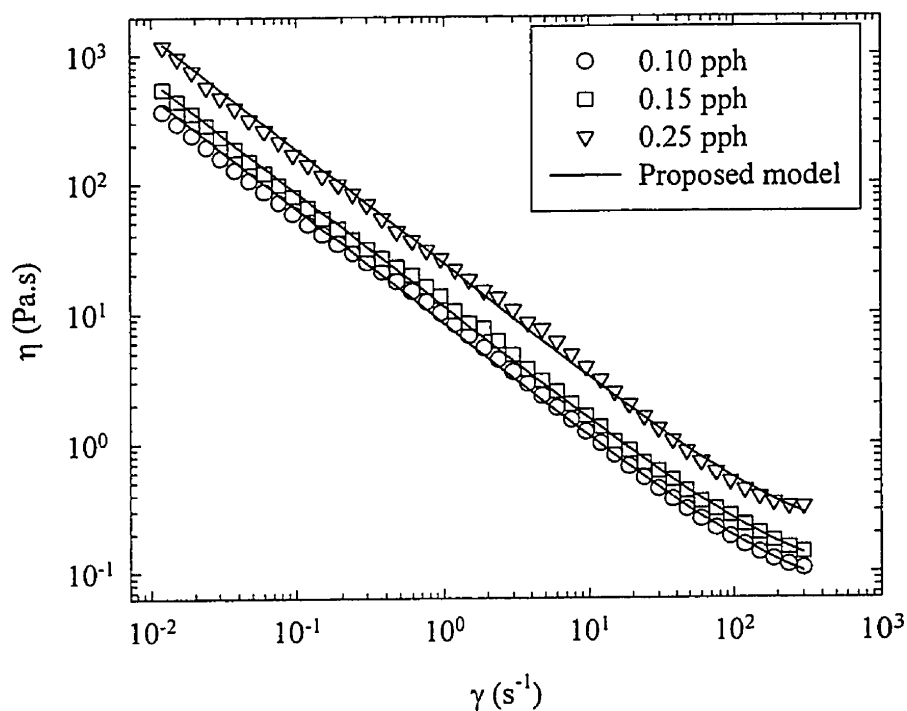


Figure 5.4: Steady shear viscosity as function of shear rate for coating colors with three different PVA concentrations and model predictions.

Tableau 5.1: Parameters of proposed models used to predict the rheological behavior of coating colors in steady state experiments.

pph PVA	n	$\eta_0 (\sqrt{(k_2/k_1)} \lambda_0)^{n-1}$ (Pa.s ⁻ⁿ⁺¹)	η_∞ (Pa.s)
0.1	0.1	8.36	0.05
0.15	0.1	11.27	0.06
0.25	0.1	24.1	0.13

Figure 5.5 reports the elastic and viscous moduli at 1 Hz vs. the strain amplitude for coating colors containing different PVA concentrations. The elastic modulus, shown in Figure 5.5 a), is constant up to a critical strain, above which it decreases. As the behavior is no longer linear, the modulus values should be considered as apparent values. The viscous modulus, reported in Figure 5.5 b) and c), is considerably smaller than the elastic modulus. At low strain amplitudes, the viscous modulus increases with strain, reaches a maximum and then decreases at higher strains. The dynamic moduli increase with increasing PVA concentration. Nevertheless, the elastic modulus increases more rapidly than the viscous modulus. This phenomena is explained by a structure consolidation. According to Yziquel et al. [32], the plateau value of the elastic modulus can be predicted as a function of the polymer concentration using a scaling law.

The proposed model coupled with the three kinetic equations are shown to be capable of describing the coating color behaviors as a function of the strain amplitude. The decrease of the elastic modulus with strain amplitude predicted by the models is in good agreement with the experimental data. Nevertheless, the rate-dependent model overestimates the elastic modulus values at high strain amplitudes. The prediction differ drastically in the case of the viscous modulus. Figure 5.5 b) reports the model predictions using the exponent n and the limiting high shear rate viscosity, η_∞ , obtained for the steady viscosity reported in Table 5.1,

whereas in Figure 5.5 c), these parameters are adjusted to obtain the best fit and are given in Table 5.2. The elastic modulus value, $G_o + G_\infty$, was determined from the plateau value and $G_o/(G_o + G_\infty)$ was fixed to 0.9 for the rate-dependent and energy-dependent models and to 0.8 for the stress-dependent model. The values of ratio k_2/k_1 , were obtained from the values of the critical strain and the characteristic time from the slope of the viscous modulus as a function of the strain amplitude. The exponent n and the limiting high shear rate viscosity, η_∞ , values do not influence the elastic modulus, but change drastically the viscous modulus values. For the rate-dependent model, the parameters giving the best fit are the same that those obtained for steady shear viscosity. However, the rate-dependent model is not able to quantitatively describe the experimental data for the viscous modulus. It predicts correctly that the modulus initially increases with increasing strain but the predicted viscous modulus starts to decrease at a smaller strain amplitude than experimentally observed. Figure 5.5 b) shows that the stress-dependent model is not able to predict the viscous modulus: the viscous modulus is underestimated at small strain and overestimated at higher strain amplitude. However, Figure 5.5 c) shows that the stress-dependent model gives a better description of the experimental behavior, but overestimates the strain amplitude value from which the viscous modulus decreases. A good fit is observed for the energy-dependent model which predicts reasonably well all experimental data reported in Figures 5.5 b) and c). However, this is achieved by adjusting the limiting high shear viscosity.

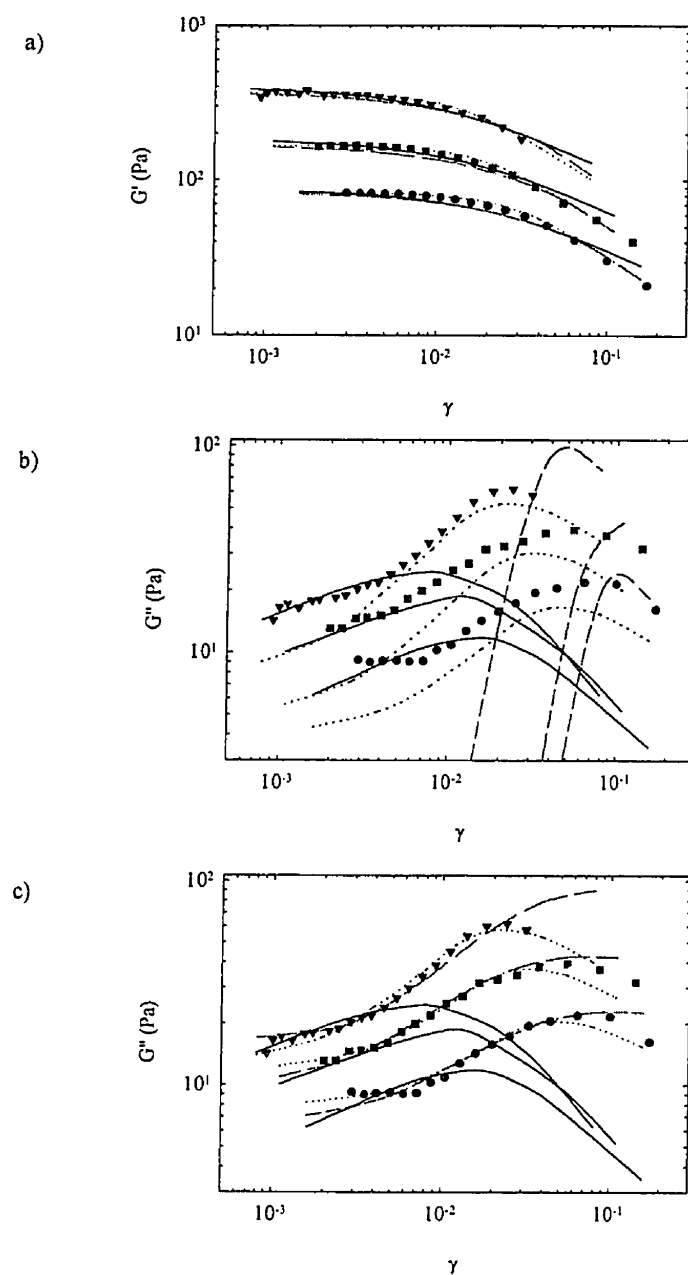


Figure 5.5: Elastic and viscous moduli vs. strain amplitude à 1 Hz for coating colors with different PVA concentrations((●) 1.0 pph, (■) 1.5 pph, (▼) 2.5 pph) and rate-dependent (—), stress-dependent (---) and energy-dependent (.....) model predictions; a) G' ; b) G'' without adjust parameters; c) G'' adjusted parameters.

Tableau 5.2: Parameters of proposed models used to predict the rheological behavior of coating colors in oscillatory shear experiments.

pph PVA	$G_o + G_\infty$ (Pa)	$II \dot{\gamma}$				
		n	η_∞ (Pa.s)	λ_o (s)	k_2/k_1 ($\times 10^2$)	$G_o/(G_o + G_\infty)$
0.1	82.9	0.1	0.05	0.40	2.8	0.9
0.15	167	0.1	0.06	0.52	2.0	0.9
0.25	364	0.1	0.13	0.80	1.6	0.9

pph PVA	I_o					$\dot{\gamma} : \sigma$				
	n	η_∞ (Pa.s)	λ_o (s)	k_2/k_1	$G_o/(G_o + G_\infty)$	n	η_∞ (Pa.s)	λ_o (s)	k_2/k_1 ($\times 10^2$)	$G_o/(G_o + G_\infty)$
0.1	0.3	5.39	0.2	0.4	0.8	0.1	3.93	0.3	1.7	0.9
0.2	0.3	7.51	0.2	0.3	0.8	0.1	6.84	0.3	1.4	0.9
0.3	0.3	21.8	0.2	0.2	0.8	0.1	5.10	0.4	1.0	0.9

Figure 5.6 compares the model predictions and the experimental data of a coating color containing 0.1 pph PVA for start-up experiments. The transient stress is reported as a function of the strain ($\gamma = \dot{\gamma}t$) for three different shear rates. As expected, the overshoot amplitudes and the time required to reach the steady state increase with increasing shear rate. The parameters n and η_∞ were obtained from steady shear measurement. The elastic modulus, $G_o + G_\infty$ and $G_o/(G_o + G_\infty)$ values are the same as determined from oscillatory experiments. The parameters used to fit the experimental data are reported in Table 5.3. In the three cases, the value of the characteristic time was found equal to 7.0 s for all shear rates. For the rate-dependent model, the values of k_1 and k_2/k_1 had to be changed with the shear rate. This is less important for the energy-dependent model and these parameters remain nearly constant (less than 10 % variations) for the stress-dependent model. The predictions of the three models

are very similar for the two smallest shear rates whereas they differ drastically for 0.1 s^{-1} . The time and the magnitude of the overshoots are well predicted, but no model can accurately predict the decrease of the transient stress after the overshoot. The rate-dependent model predicts an inflexion point after the overshoot whereas the stress-dependent model exhibits an undershoot. The energy-dependent model, in our opinion, gives the best fit. However, the parameters used for the suspension contained 0.1 pph PVA differ from those obtained to describe the strain sweep experiments. The values of the characteristic time and the ratio k_2/k_1 are considerably higher than those obtained in the previous case for the three kinetic equations.

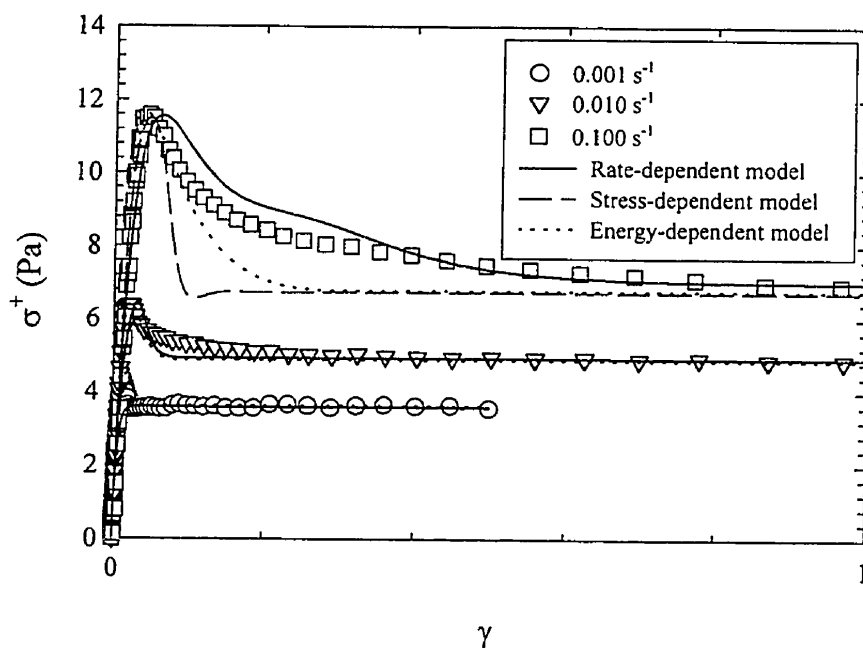


Figure 5.6: Variation of the transient shear stress with the strain for a coating color containing 0.1 pph PVA and model predictions.

Tableau 5.3: Parameters of the three models used to predict the rheological behavior of the coating color (0.1 pph PVA) in the start-up experiments.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	n	$G_o + G_\infty$ (Pa)	$G_d /$ ($G_o + G_\infty$)	η_∞ (Pa.s)	λ_o (s)	$H \dot{\gamma}$		I_o		$\dot{\gamma} : \sigma$	
						k_1	k_1/k_2	k_1	k_1/k_2	k_1	k_1/k_2
10 ⁻³	0.12	82.9	0.90	0.05	7.0	536	1.4	1202	2.8	42	6.5
10 ⁻²	0.12	82.9	0.90	0.05	7.0	38.2	0.8	1285	2.8	59	5.3
10 ⁻¹	0.12	82.9	0.90	0.05	7.0	68.2	0.7	1368	2.8	79	6.5

6.2 Fumed silica suspensions

Figure 5.7 compares the model predictions with the elastic and viscous moduli versus the strain amplitude for the fumed silica suspensions at different mass concentrations. The viscoelastic behavior is very similar to that observed for the coating colors. The elastic modulus, shown in Figure 5.7 a), decreases from a critical strain whereas the viscous modulus (Figure 5.7 b)) increases initially with strain amplitude to reach a maximum. These figures show a good agreement between the predictions and the experimental data reported here for the elastic modulus behavior although the predictions of the stress-dependent model overvalues the elastic modulus at high strain amplitude. The agreement is not so good for the viscous modulus behavior. The rate-dependent model correctly predicts the initial increase of the viscous modulus with increasing strain amplitude, but as in the previous case, it predicts a decrease at higher strains for values which are much smaller than that experimentally observed. The stress-dependent model overpredicts the viscous modulus at high strain amplitude. The energy-dependent model gives the best prediction.

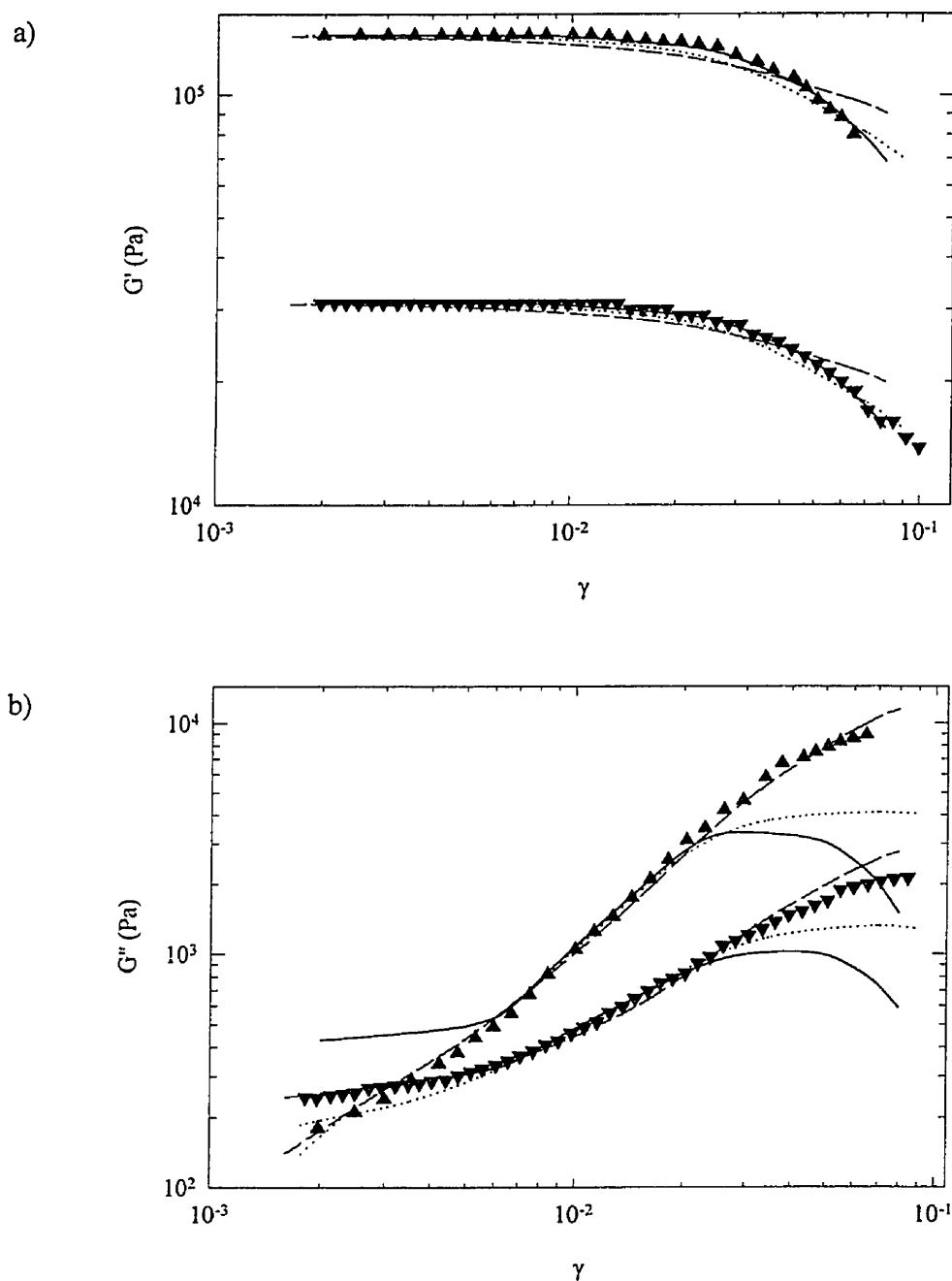


Figure 5.7: Elastic and viscous moduli vs. strain amplitude at 1 Hz for A200 suspensions with different mass concentrations ((\blacktriangledown) 7.0%, (\bullet) 8.2 %, (\blacksquare) 10.0 %, (\blacktriangle) 11.5 %) and rate-dependent (—), stress-dependent (---) and energy dependent (.....) model predictions; a) G' ; b) G'' .

The parameters used to fit the experimental data are reported in Table 5.4. According to Yziquel et al. [2], the n value can be set to 0 as no steady viscosity data could be obtained for this system because of fracture in the material. Nevertheless, the best fit for the stress-dependent model was obtained with $n = 0.3$ as in the coating color case.

Tableau 5.4: Parameters of proposed models used to predict the complex properties of fumed silica suspensions.

Mass fraction (%)	$G_o + G_\infty$ (kPa)	$\Pi \dot{\gamma}$			
		η_∞ (Pa.s)	λ_o (s)	k_2/k_1 ($\times 10^2$)	$G_o/(G_o + G_\infty)$
8.2	31	9.72	1.27	1.5	0.9
11.5	140	21.5	2.07	0.8	0.9

Mass fraction (%)	I_o					$\dot{\gamma} : \sigma$			
	n	η_∞ (Pa.s)	λ_o (s)	k_2/k_1	$G_o/(G_o + G_\infty)$	η_∞ (Pa.s)	λ_o (s)	k_2/k_1	$G_o/(G_o + G_\infty)$
8.2 %	0.3	123	0.14	0.3	0.95	21.9	1.27	2.2	0.9
11.5 %	0.3	218	0.14	0.3	0.95	2.54	1.75	1.8	0.9

Above the critical strain, the viscoelastic behavior becomes nonlinear which is characterized by a distortion of the output signal response. These input and output signals can be represented using the Lissajous diagram as shown in Figure 5.8 for the 8.2 mass % of fumed silica suspension in paraffin oil at different strain amplitudes. This figure compares the strain versus stress signals observed with the model predictions using the same parameters as obtained for the strain sweep experiments. For a strain amplitude less or equal to 0.01 (Figure 5.8 a)), the strain and the stress signals are superimposed and the Lissajous figure is a straight line. This behavior, which is a characteristic of a Hookean solid, is well described by the three models. For strain amplitudes above the 0.01, the output signals deviate from the sinusoidal waveforms, the distortions increasing with strain amplitude. These distortions are accurately predicted by the three models for the strain amplitude equal to 0.04 (Figure 5.8 b)). Figure 5.8 c) shows that the three proposed models are not able to predict the signal waveform for the largest strain amplitude of 0.07. The rate-dependent and the energy-dependent models underestimate the viscous contribution; therefore, the prediction of the width of the Lissajous diagram is too small. However, these two models are able of describing qualitatively the output signal waveform. The stress-dependent model predicts a more important viscous contribution, but no signal distortion is predicted in this case.

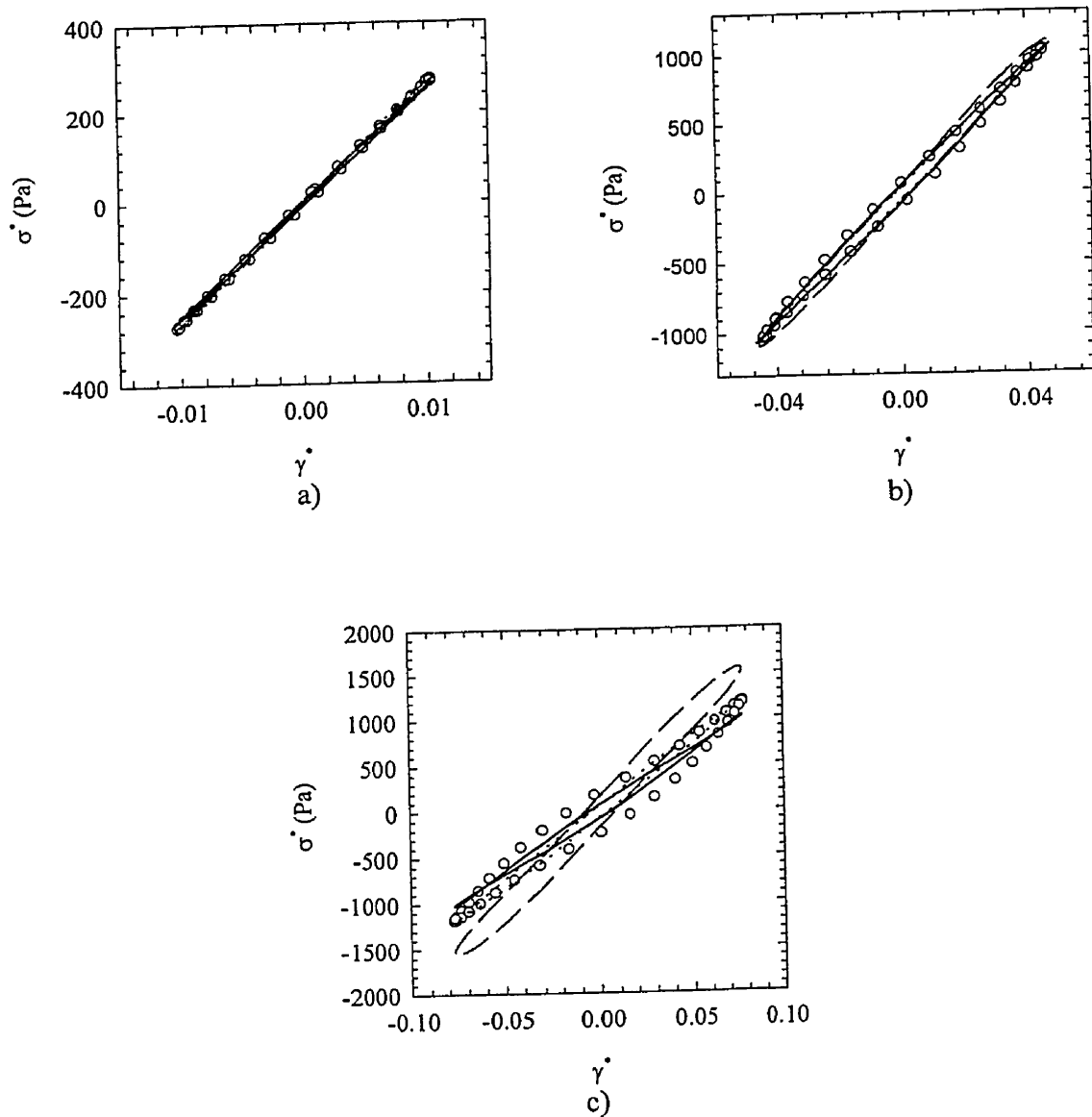


Figure 5.8: Lissajous diagrams for different strain amplitudes for 8.2 mass % suspension of fumed silica at 1 Hz. Comparison between the signal observed (\bigcirc) and rate-dependent (—), stress-dependent (---) and energy-dependent (.....) model predictions ; a) $\gamma^\circ = 0.01$; b) $\gamma^\circ = 0.04$; c) $\gamma^\circ = 0.07$.

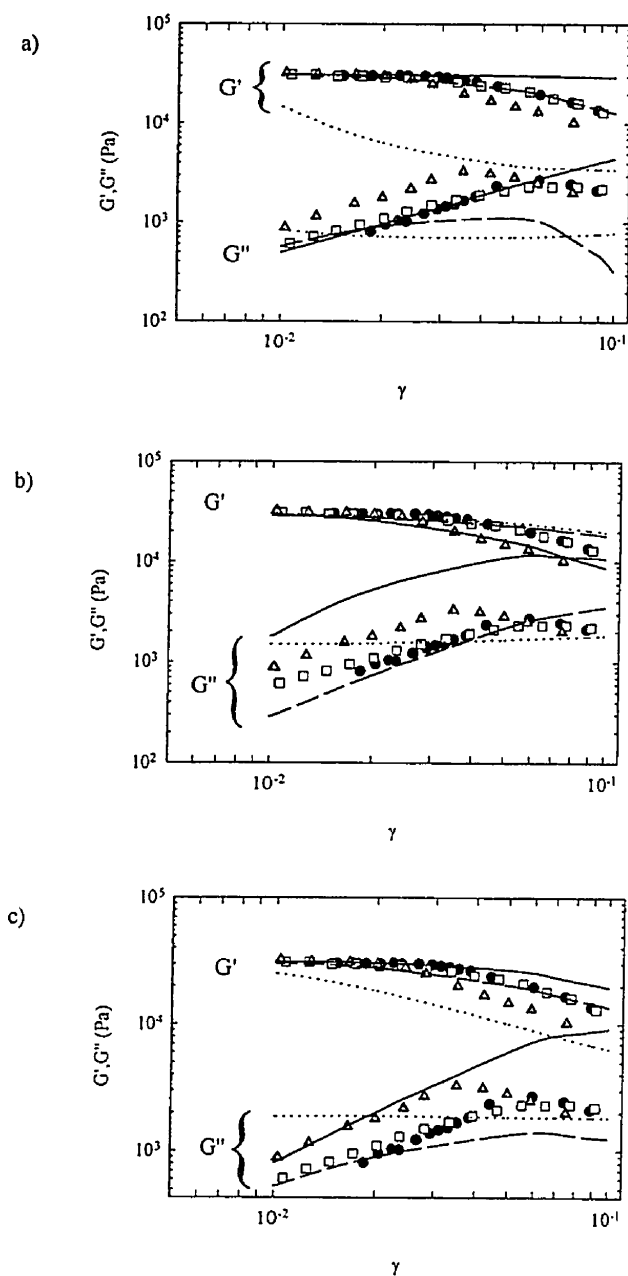


Figure 5.9: Elastic and viscous moduli vs. strain amplitude for different frequencies. Comparison between the experimental data of fumed silica at 8.2 mass % (●) 0.1 Hz; (□) 1 Hz; (▲) 10 Hz) and the model predictions ((—) 0.1 Hz; (---) 1 Hz; (.....) 10 Hz); a) Rate-dependent model; b) Stress-dependent model; c) Energy-dependent model.

In the literature, the main objection to the use of the second invariant of the rate-of-strain is that the model predicts a linear viscoelastic zone that decreases with frequency. This is in contradiction with the experimental results observed in homogeneous polymer systems. However, in the present work, the use of the second invariant of the rate of strain is justified for these suspensions as reported in Figure 5.9. This figure shows the influence of the frequency on the elastic and viscous moduli versus the strain amplitude for the 8.2 mass % fumed silica suspension and compares the experimental data with three models predictions. The parameters used in this case are those reported in Table 5.4. These parameters adjusted to describe the strain sweep at 1 Hz are used to predict the effect of the frequency. The experimental data show little differences between the behavior at 0.1 and 1 Hz, but an important decrease of the linear zone at 10 Hz. This experimental result confirms the assumption that a structure is more easily broken down at high frequencies. Therefore, the use of rate-dependent and energy-dependent models is completely justified in the case of suspensions for which the rheological behavior is controlled by structural changes. The rate-dependent model defined in this work provides an over decrease of the linear zone (Figure 5.9 a)). The influence of the frequency is less important in the case of the energy-dependent model (Figure 5.9 c)). It is possible to decrease the influence of the frequencies for the rate-dependent model by adding an exponent as proposed by Liu et al. [28], but the model obtained is no longer able to fit the elastic modulus behavior. The three proposed models cannot predict the influence of frequency on the viscous modulus at high strain amplitude. The experimental viscous modulus is higher at 10 Hz than at 0.1 and 1 Hz at high strain amplitude whereas the models predict a smaller value.

7 Concluding remarks

A model describing the rheological behavior of suspension which is controlled by structural changes was proposed. The proposed model is constituted by a modified upper convected Jeffreys model with a single relaxation time and by a kinetic equation which describes the evolution of the microstructure with flow. The proposed model describes the nonlinear phenomena observed with the suspension. Three kinetic equations were proposed to predict the nonlinear viscoelastic behavior. The first equation depends on the second invariant of the rate-of-strain tensor, as proposed by Leonov [19] and Liu et al. [28]. The second kinetic equation is based on the polymer theory which assumes that the destruction of entanglements is induced by the elastic energy which is related to the first invariant of the stress tensor as proposed by Acierno et al. [25]. The last equation assumes that the change of the microstructure is caused by the rate of energy dissipated. These equations, coupled with the modified upper convected Jeffreys model, predict nonlinear viscoelastic behavior of suspensions and the output signal distortions observed for relatively small strain amplitude during oscillatory measurements. Shear stress and first normal stress difference overshoots observed in start-up flows are correctly predicted by these proposed models. In contrast with the polymeric systems, the linear zone of suspension decreases with frequency. This behavior is only described by the rate-dependent and energy-dependent models. Therefore, the stress-dependent model is not appropriate to predict the behavior of suspensions which is controlled by structural changes. Furthermore, the rate-dependent model exhibits an over influence of the frequency. The energy-dependent model appears to give the best compromise to describe the nonlinear behavior of concentrated suspensions. The model predictions were compared with experimental data of fumed silica suspensions and coating colors. Good agreement was observed especially with the energy-dependent model. Nevertheless, this model is not able to predict the transient and the oscillatory behavior using the same parameters. The models proposed in this work provide an improved description of the nonlinear rheological properties of concentrated colloidal particle suspensions

compared to the rheological models that can be found in the literature. Obviously the simple kinetic equations proposed here are still not flexible enough to quantitatively predict with the same parameters the complex nonlinear behavior depicted by the coating color and the fumed silica suspensions. More efforts should be done to obtain a more flexible kinetic equation without adding adjustable parameters.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support received from PAPRICAN and NSERC.

8 References

- [1] W.B. Russel, *J Rheol* 24 (1980) 287.
- [2] F. Yziquel, P.J. Carreau, P.A. Tanguy, submitted to *Rheol Acta* (1998).
- [3] S.A. Khan, N.J. Zoeller, *J Rheol* 37 (1993) 1225.
- [4] B. Cabane, K. Wong, P. Lindner, F. Lafuma, *J Rheol* 41 (1997) 531.
- [5] A.A. Zaman, B.M. Moudgil, A.L. Fricke, H. El-Shall, *J Rheol* 40 (1996) 1191.
- [6] C.J. Rueb, C.F. Zukoski, *J Rheol* 41 (1997) 197.
- [7] B.J. Ackerson, *J Rheol* 34 (1990) 553.
- [8] H.M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, O. Hess, K. Hahn, E. Hädicke, R. Hingmann, F. Schmidt, P. Lindner, *J Rheol* 36 (1992) 743.
- [9] E.C. Bingham, *Fluidity and Plasticity*, Mc Graw-Hill, NY, (1922).
- [10] J.G. Oldroyd, *Proc Cambridge Philos Soc* 43 (1974) 100.
- [11] A.S. Yoshimura, R.K. Prud'homme, *Rheol Acta* 26 (1987) 428.
- [12] D. Doraiswamy, A.N. Mujumbar, I. Tsao, S.C. Danford, A.B. Metzner, *J Rheol* 35 (1991) 647.
- [13] J. Mewis, *J Non-Newtonian Fluid Mech* 6 (1979) 1.
- [14] H.A. Barnes, *J Non-Newtonian Fluid Mech* 70 (1997) 1.
- [15] D.C.H. Cheng, F. Evans, *Fluids. Brit J Appl Phys* 16 (1965) 1599.
- [16] D. De Kee, C.F. Chan Man Fong, *Polym Eng Sci* 34 (1994) 438.
- [17] D. Quemada, *Rheol Acta* 16 (1977) 82.
- [18] D. De Kee, R.K. Code, G. Turcotte, *J Rheol* 27 (1983) 519.
- [19] A.I. Leonov, *J Rheol* 34 (1990) 1039.
- [20] P. Coussot, A.I. Leonov, J.M. Piau, *J Non-Newtonian Fluid Mech* 46 (1993) 94.
- [21] M.S. Green, A.V. Tobolsky, *J Chem Phys* 14 (1946) 80.
- [22] A.S. Lodge, *Trans Faraday Soc* (1956) 52.
- [23] M. Yamamoto, *J Phys Soc Japan* 11 (1956) 413.
- [24] G. Marrucci, G. Titomanlio, G.C. Sarti, *Rheol Acta* 12 (1973) 269.
- [25] D. Acierno, F.P. La Mantia, G. Marrucci, G. Titomanlio, *J Non-Newt Fluid Mech* 1

(1976) 125.

[26] J. Mewis, M. Denn, *J Non-Newtonian Fluid Mech* 12 (1983) 69.

[27] A.J. Giacomini, J.G. Oakley, *J Rheol* 36 (1992) 1529.

[28] T.Y. Liu, D.S. Soong, M.C. Williams, *J Polym Sci* 22 (1984) 1561.

[29] G. Marrucci, G. Astarita, *Rheol Acta* 13 (1974) 754.

[30] D. Quemada, *Revue Gén. Therm. Fr.* 279 (1985).

[31] J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique*. Lavoisier Tec Doc, 2nd ed., (1993).

[32] F. Yziquel, P.J. Carreau, M. Moan, P.A. Tanguy, submitted to *Nordic Pulp and Paper research Journal* (1998).

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'objectif de cette étude, composée de trois articles, a été de caractériser et de modéliser le comportement rhéologique de deux suspensions colloïdales très distinctes de fumée de silice et de sauces de couchage. Nous avons ainsi été en mesure:

- de mesurer et d'analyser le comportement rhéologique de suspensions dans le domaine non linéaire en écoulement oscillatoire. Les résultats expérimentaux ont été interprétés en termes d'énergie dissipée et ont permis de quantifier les interactions entre particules. Cette analyse est particulièrement intéressante dans le cas des suspensions de fumée de silice qui ont un domaine linéaire excessivement restreint et dont les propriétés rhéologiques ne peuvent être mesurées qu'à très faible déformation.

- de proposer un modèle structural qui permet d'expliquer le comportement rhéologique des sauces de couchage et plus spécialement le rôle des polymères hydrosolubles.

- de proposer un modèle rhéologique basé sur la théorie des réseaux qui permet de décrire, de manière plus précise que les modèles proposées antérieurement, le comportement rhéologique non linéaire des suspensions de fumée de silice et des sauces de couchage.

Ces trois contributions sont nouvelles et originales et permettent de mieux comprendre le rôle des interactions dans les suspensions fortement interactives.

Toutefois, le modèle proposé a des limites : il surévalue l'influence de la fréquence et n'est pas capable de décrire les différents comportements rhéologiques mesurés avec les mêmes paramètres. Il serait donc intéressant de modifier l'équation cinétique dépendant de second invariant du tenseur des taux de déformation ou du taux d'énergie dissipée afin de la rendre plus flexible sans toutefois ajouter de paramètres empiriques supplémentaires.

Il serait également intéressant de refaire ce même travail en écoulement élongationnel afin d'étudier le comportement de suspensions de particules fortement interactives et de déterminer l'influence des interactions entre particules et donc de la structure dans ce type d'écoulement souvent rencontré dans les procédés de mise en oeuvre comme le couchage du papier. Ces mesures permettraient de vérifier si le modèle proposé est capable de décrire, même qualitativement, le comportement rhéologique des suspensions lors d'écoulement élongationnel.

Il serait enfin très intéressant d'implanter le modèle proposé dans un code de calcul numérique pour vérifier sa validité dans le cas d'écoulement plus complexe, comme dans le cas du couchage du papier.

REFERENCES

- ACIERNO, D., LA MANTIA, F.P., MARRUCCI, G. ET TITOMANLIO, G. (1976) A Nonlinear Viscoelastic Model with Structure Dependent Relaxation Times. I. Basic Formulation. J. Non-Newt. Fluid Mech., 1, 125-145.
- ACKERSON, B.J. (1990) Shear Induced Order and Shear Processing of Model Hard Sphere Suspensions. J. Rheol., 34, 553-590.
- ARANGUREN, M.I., DE GROOT, J.V., MORA, E. ET MACOSKO, C.W. (1992) Effect of Reinforcing Fillers on the Rheology of Polymer Melts. J. Rheol., 36, 1165-1182.
- BARAVIAN, C. ET QUEMADA, D. (1996) Sur les Corrections d'Inertie en Rhéométrie à Contrainte Imposée. Les Cahiers du Groupe Français de Rheologie, 653-668.
- BARNES, H. (1997) Thixotropy - a Review. J. Non-Newt. Fluid Mech., 70, 1-33.
- BATCHELOR, G.K. (1977) The Effect of Brownian Motion on the Bulk Stress in a Suspension of Spherical Particles. J. Fluid Mech., 83, 97-117.
- BINGHAM, E.C. (1922) Fluidity and Plasticity, Mc Graw-Hill, NY.
- BROWN, W.D. ET BALL, R.C. (1985) Computer Simulation of Chemically Limited Aggregation. J. Phys. A., 18, L517-L521.
- BUSCALL, R., GOODWIN, J.W., HAWKINS, M.W. ET OTTEWILL, R.H. (1982) Viscoelastic Properties of Concentrated Latexes. Part 1: Methods of Examinations. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 78, 2873-87.

BUSCALL, R., MILLS, P., GOODWIN, J.W. ET LARSON, D.W. (1988) Scaling Behavior of Rheology Aggregate Networks Formed from Colloidal Particles. J. Chem. Soc. Faraday Trans., **84**, 4249-4260.

CABANE, B., WONG, K., LINDNER ET P., LAFUMA, F. (1997) Shear Induced Gelation of Colloidal Dispersions. J. Rheol., **41**, 531-547.

CARREAU, P.J., DE KEE, D. ET CHHABRA, R.P. (1997) Rheology of Polymeric Systems. Principle and Application. Hanser, Munich.

CARREAU, P.J. ET LAVOIE, P.A. (1991) Coating Colors: A Rheologist Point of View. Tappi Press, Coating Conference Proceedings.

CHEN, M. ET RUSSEL, W.B. (1991) Characteristic of Flocculated Silica Dispersions. J. Coll. Int. Sci., **141**, 564-577.

CHANG, S.H., GUPTA, R.K. ET RYAN, M.E. (1992) Effect of the Adsorption of Polyvinyl Alcohol on the Rheology and Stability of Clay Suspensions. J. Rheol., **36**, 273-287.

CHENG, D.C.H. ET EVANS, F. (1965) Phenomenological Characterization of the Rheological of Inelastic Reversible Thixotropic and Antithixotropic Fluids. Brit. J. Appl. Phys., **16**, 1599-1617.

COTTON, F. (1998) Comportement Rhéologique Non Linéaire des Suspensions Concentrées de Particules Non Interactives. Thèse de Maitrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

COUSSOT, P., LEONOV, A.I. ET PIAU, J.M. (1993) Rheology of Concentrated Dispersed Systems in a Low Molecular Weight Matrix. J. Non-Newt. Fluid Mech., **46**, 94-114.

DE GENNES, P.P.G. (1979) Scaling Concepts of Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca, New York.

DEGUSSA (1989) Technical Bulletin Pigments 6,11,12,23.

DE KEE, D., CODE, R.K. ET TURCOTTE, G. (1983) Flow Properties of Time Dependent Foodstuffs. J. Rheol., 27, 519-536.

DE KEE, D. ET CHAN MAN FONG, C.F. (1994) Rheological Properties of Structured Fluids. Polym. Eng. Sci., 34, 438-445.

DE KRUIF, C.G., VAN IERSEL, E.M.F., VRIJ, A. ET RUSSEL, W.B. (1985) Hard Spheres Colloidal Dispersions.: Viscosity as a Function of Shear Rate and Volume Fraction. J. Chem. Phys., 83, 4717-4725.

DE ROOIJ, R., VAN DER ENDE, D., DUIJS, M.H.G. ET MELLEMA, J. (1994) Elasticity of Weakly Aggregating Polystyrene Latex Dispersions. Phys. Rev., E 49, 3038-3049.

DORAISWAMY, D., MUJUMBAR, A.N., TSAO, I., DANFORD, S.C. ET METZNER, A.B. (1991) The Cox-Merz Rule Extended: a Rheological Model for Concentrated Suspensions and Other Materials with a Yield Stress. J. Rheol., 35, 647-685.

EINSENLAUER, J. ET KILLMANN, E. (1980) Stability of Colloidal Silica (Aerosil) Hydrosols, I. Preparation and Characterization of Silica Hydrosols. J. Coll. Int. Sci., 74, 108-119.

ENGSTRÖM, G. ET RIGDAHL, M. (1991) On Transition from Linear to Non-linear Viscoelastic Behavior of CMC/Latex Coating Colours. Nordic Pulp and Paper Res., 2, 63-65.

FADAT, G. ET RIGDAHL, M. (1987) Viscoelastic Properties of CMC/Latex Coating Colors. Nordic Pulp and Paper Res., 1, 30-38.

FADAT, G., ENGSTRÖM, G. ET RIGDAHL, M. (1988) the Effect of Dissolved Polymers on the Rheological Properties of Coating Colours. Rheol. Acta, 27, 289-297.

FLORY, P.J. (1953) Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, NY.

FRITH, B.A. ET HUNTER, R.J. (1977) Flow Properties of Coagulated Colloidal Suspensions. III The Elastic Floc Model. J. Coll. Interf. Sci., 57, 266-275.

FRITH, W.J., MEWIS, J. ET STRIVENS, T.A. (1987) Rheology of Concentrated Suspensions: Experimental Investigations. Powder Tech., 51, 27-34.

GADALA-MARIA, F. ET ACRIVOS, A. (1980) Shear Induced Structure in Concentrated Suspension of Solids Spheres, J. Rheol., 24, 799-814.

GIACOMIN, A.J. ET OAKLEY, J.G. (1992) Structural Network Models for Molten Plastics Evaluated in Large Amplitude Oscillatory Shear. J. Rheol., 36, 1529-1546.

GRAHAM, M.D. (1995) Wall Slip and the Nonlinear Dynamics of Large Amplitude Oscillatory Shear Flows. J. Rheol., 39, 697-712.

GREEN, M.S. ET TOBOLSKY, A.V. (1946) A New Approach to the Theory of Relaxing Polymeric Media. J. Chem. Phys., 14, 80-92.

GRÖN, J. ET DAHLVIK, P. (1997) Effect of Coating Colour Chemistry and Temperature on Runnability and Coated Paper Properties. J. Pulp and Paper Sci., 23, J422-J427.

HATZIKIRIAKOS, S.G. ET DEALY, J.M. (1991) Wall Slip of Molten High Density Polyethylene. I. Sliding Plate Rheometer Studies. J. Rheol., 35, 497-523.

JÄRSTRÖM, L., STROM, G. ET STENIUS, P. (1987) The Adsorption of Dispersing and Thickening Polymers and Their Effect on the Rheology of Coating Colors. Tappi Journal, 101-107.

JIAO, W.M., VIDAL, A. , PAPIRER, E. ET DONNET, J.B. (1989) Modification of Silica Surfaces by Grafting of Alkyl Chains. Parts III. Particle/Particle Interactions: Rheology of Silica Suspensions in Low Molecular Weight Analogs of Elastomers. Colloids and Surfaces, 40, 279-291.

JOGUN, S. AND ZUKOSKI, C.F. (1996) Rheology of Dense Suspensions of Platelike Particles. J. Rheol. 40:1211-1232.

JONES, D.A., LEARY, B. ET BOGER, D. (1991) Rheology of Concentrated Colloidal Suspension of Hard Spheres. J. Coll. Int. Sci., 147, 479-495.

KHAN, S.A. ET ZOELLER, N.J. (1993) Dynamic Rheological Behavior of Flocculated Fumed Silica Suspensions. J. Rheol., 37, 1225-1235.

KOMATSU, H., MITSUI, T. ET ONOGI, S. (1973) Nonlinear Viscoelastic Properties of Semi-solid Emulsion. Trans. Soc. Rheol., 17, 351-364.

KOSINSKI, L.E. ET CARUTHERS, J.M. (1985) Rheological Properties of Polydimethylsiloxane Filled with Fumed Silica: II. Stress Relaxation and Stress Growth. J. Non-Newt. Fluid Mech., 17, 69-89.

KOSINSKI, L.E. ET CARUTHERS, J.M. (1986) The Effect of Molecular Weight on the Rheology Properties of Polymethylsiloxane Filled with Fumed Silica. Rheol. Acta., 25, 153-160.

KRIEGER, I.M. ET DOUGHERTY, T.J. (1959) A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. Trans. Soc. Rheol., 3, 137-152.

KRIEGER, I.M. ET EGUILUZ, M. (1976) The Second Electroviscous Effect in Polymer Latices, Trans. Soc. Rheol., 20, 29-45.

LAPASSIN, R., GRASSI, M. ET PRIL, S. (1996) Fractal Approach to Rheological Modeling of Aggregates Suspensions. Aït-Kadi, A. et al. (Eds), Proc. XIIth Int. Congress on Rheology, Laval University, Quebec City, Canada, 524-525.

LARSON, R.G. (1988) Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions. Butterworths, Boston, MA.

LAUN, H.M., BUNG, R., HESS, S., LOOSE, W., HESS, O., HAHN, K., HÄDICKE, E., HINGMANN, R., SCHMIDT, F. ET LINDNER, P. (1992) Rheological and Small Angle Neutron Scattering Investigation of Shear-induced Particle Structures of Concentrated Polymer Dispersions submitted to Plane Poiseuille and Couette Flows. J. Rheol., 36, 743-785.

LAVOIE, P.A. (1995) Rhéologie de Sauces de Couchage et autres Suspensions Modèles. Thèse de Maitrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

LEE, L.T., RAHBARI, R., LECOURTIER, J. ET CHAUVETEAU, G. (1991) Adsorption of Polyacrylamides on the Different Faces of Kaolinites. J. Coll. Inter. Sci., 147, 351-357.

LEONOV, A.I. (1990) On the Rheology of Filled Polymers. J. Rheol., 34, 1039-1068.

LIU, T.Y., SOONG, D.S. ET WILLIAMS, M.C. (1984) Transient and Steady Rheology of Polydisperse Entangled Melts, Predictions of a Kinetic Network Model and Data Comparison. J. Polym. Sci., 22, 1561-1587.

LODGE, A.S. (1956) Network Theory of Flow Birefringence and Stress in Concentrated Polymer Solutions. Trans. Faraday Soc., 52-120.

MALL, S. ET RUSSEL, W.B. (1987) Effective Medium Approximation for an Elastic Network Model of Flocculated Suspensions. J. Rheol., 31, 651-681.

MARRUCCI, G. ET ASTARITA, G. (1974) Comments on the Validity of a Common Category of Constitutive Equations. Rheol. Acta, 13, 754-756.

MARRUCCI, G., TITOMANLIO, G. ET SARTI, G.C. (1973) Testing of a Constitutive Equation for Entangled Networks by Elongational and Shear Data of Polymer Melts. Rheol. Acta, 12, 269-275.

MEWIS, J. (1979) Thixotropy- a General Review. J. Non-Newt. Fluid Mech., 6, 1-20.

MEWIS, J. ET DE CLEYN, G. (1982) Shear History Effects in the Spinning of Polymers. AIChE J., 28, 900-907.

MEWIS, J. ET DENN, M. (1983) Constitutive Equations Based on the Transient Network Concept. J. Non-Newt. Fluid Mech., 12, 69-83.

MOONEY, M. (1951) The Viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles. J. Colloid Sci., 6, 162-170.

OLDROYD, J.G. (1947) A Rational Formulation of the Equation of Plastic Flow for a Bingham Solid. Proc. Cambridge Philos. Soc., **43**, 100-105.

ONOGI, S., MASUDA, T. ET MATSUMOTO, T. (1970) Non Linear Behavior of Viscoelastic Materials. I. Disperse Systems of Polystyrene Solution and Carbon Black. Trans. Soc. Rheol., **14**, 275-294.

OTSUBO, Y. ET WATANABE, K. (1990) Rheological Studies on Bridging Flocculation. Colloids and Surfaces, **50**, 341-352.

PERSSON, T., JÄRNSTRÖM, L. ET RIGDAHL, M. (1997) Effect of Method of Preparation of Coating Colors on the Rheological Behavior and Properties of Coating Layers and Coated Papers. Tappi Journal, **2**, 117-124.

PHAN THIEN, N., ET TANNER, R.I. (1977) A New Constitutive Equation Derived from Network Theory. J. Non-Newt. Fluid Mech., **2**, 353-365.

POTANIN, A.A. (1991) on the Mechanism of Aggregation in Shear Flow of Suspensions. J. Coll. Int. Sci., **145**, 140-157.

POTANIN, A.A., DE ROOIJ, R., VAN DEN ENDE, D. ET MELLEMA J. (1994) Microrheological Modeling of Weakly Aggregated Dispersions. J. Chem. Phys., **102**, 5845-5853.

POTANIN, A.A. ET RUSSEL, W.B. (1995) Fractal Model of Consolidation of Weakly Aggregated Colloidal Dispersions. Phys. Rev., **E 53**, 3702-3709.

QUEMADA, D. (1977) Rheology of Concentrated Disperse Systems and Minimum Energy Dissipation Principle. I Viscosity-Concentration Relationship. Rheol. Acta, **16**, 82-94.

QUEMADA, D. (1985) Relation Comportement Structure dans les Dispersions Concentrées. Revue Générale de Thermique, 279, 174-193.

RAMSAY, J.D.F. ET LINDNER, P. (1992) Small Angle Scattering Investigations of the Structure of Thixotropic Dispersions of Smectite Clay Colloids. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 4207-4214.

REIMERS, M.J. ET DEALY, J.M. (1996) Sliding Plate Rheometer Studies of Concentrated Polystyrene Solution; Large Amplitude Oscillatory Shear of a Very High Molecular Weight Polymer in Diethylphthalate. J. Rheol., 40, 167-186.

ROUW, P.W. ET DE KRUIF C.G. (1989) Adhesive Hard Sphere Colloidal Dispersions: Fractal Structures and Fractal Growth in Silica Dispersion, Phys. Rev., A 39, 5399-5408.

RUEB, C.J. ET ZUKOSKI, C.F. (1997) Viscoelastic Properties of Colloidal Gels. J. Rheol., 41, 197-218

RUSSEL, W.B. (1980) Review of the Role of Colloidal Forces in the Rheology of Suspensions. J. Rheol., 24, 287-317.

RUSSEL, W.B., SAVILLE, D.A. ET SCHOWALTER, W.R. (1989) Colloidal Dispersions. Cambridge Press University.

SHIH, W.H., SHIH, W.Y., KIM, S.J., LUI, J. ET AKSAY, I.A. (1994) Scaling Behavior of Elasticity Properties of Colloidal Gels. Phys. Rev., A 42, 4772-4779.

SUETSUGU, Y. ET WHITE, J.L. (1984) A Theory of Thixotropic Plastic Viscoelastic Fluids with a Time-Dependent Yield Surface and its Comparison to Transient and Steady State Experiments on Small Particle Filled Polymer Melts. J. Non-Newt. Fluid Mech., 14,

121-140.

TADROS, T.F. ET HOPKINSON, A. (1990) Use of Viscoelastic Measurements for Investigation of the Stability/flocculation of Concentrated Dispersion. Faraday Discuss. Chem. Soc., 90, 41-55.

TANAKA, H. ET WHITE, J.L. (1980) Experimental Investigations of Shear and Elongational Flow Properties of Polystyrene Melts Reinforced with Calcium Carbonate, Titanium Dioxide and Carbon Black. Polym. Eng. Sci., 20, 949-956 .

TESSIER, D. (1984) Étude Experimentale de l'Organisation des Matériaux Argileux. Thèse, Université Paris VII, INRA Pub, Versailles.

TESSIER, D. (1991) Behavior and Microstructure of Clay Minerals. Soil Colloids and their Association in Aggregates, De Boodt, M., Hayes, M. et Herbillon, A. Eds Plenum 387:415.

TRIANTAFILLOPOULOS, N.G. (1996) Paper Coating Viscoelasticity and its Significance in Blade Coating. Tappi Press, Atlanta.

VAN OLPHEN, H. (1977) An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd Ed. John Willey and Sons, NY.

VIDAL, D. (1996) Modélisation Numérique des Écoulements dans une Coucheuse à Lame de Type SDTA. Thèse de Maitrise. École Polytechnique de Montréal, Canada.

VILLERMAUX, J. (1993) Génie de la réaction chimique., 2nd Ed. Lavoisier Tec Doc.
Watanabe, H., Yao, L.M. , Yamagishi, A., Osaki, K., Shikata, T., Niwa, H. et Morishima, Y. (1996) Nonlinear Rheological Behavior of a Concentrated Spherical Silica Suspension. Rheol. Acta, 35, 433-445.

WILLENBACHER, N. (1996) Unusual Thixotropic Properties of Aqueous Dispersion of Laponite RD. J. Coll. and Inter. Sci., 182, 1-10.

YAMAMOTO, M. (1956) The Viscoelastic Properties of Network Structure. I General Formalism. J. Phys. Soc. Japan, 11, 413-421.

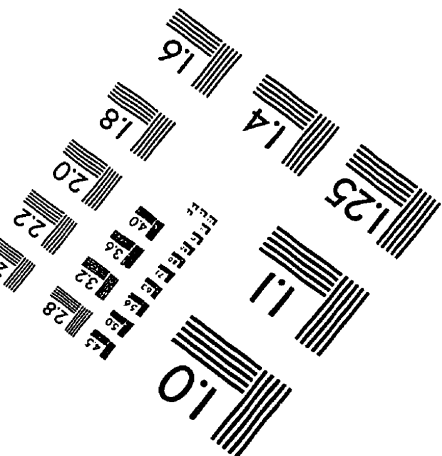
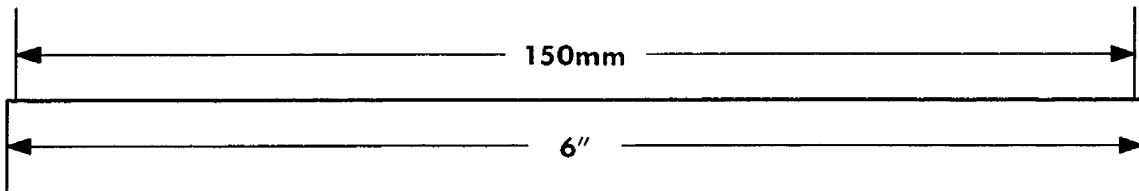
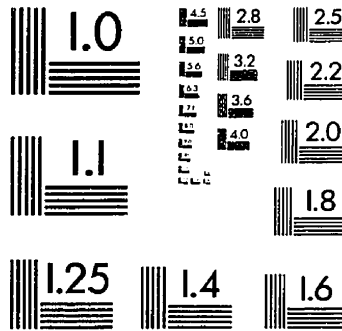
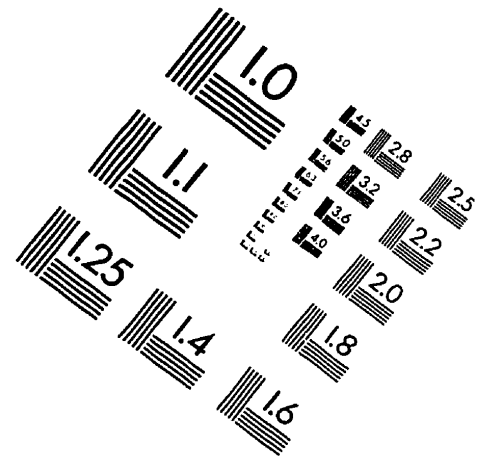
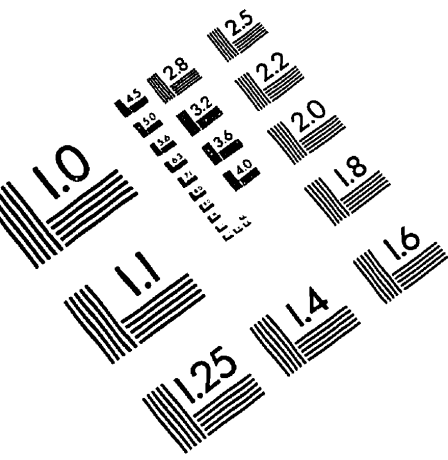
YOSHIMURA, A.S. ET PRUD'HOMME, R.K. (1987) Response of an Elastic Bingham Fluid to Oscillatory Shear. Rheol. Acta, 26, 428-436.

YOSHIMURA, A.S. ET PRUD'HOMME, R. (1988) Wall Slip for Couette and Disk Viscosimeters. J. Rheol., 32, 53-67.

ZAMAN, A.A., MOUDGIL, B.M., FRICKE, A.L. ET EL-SHALL, H. (1996) Rheological Behavior of Highly Concentrated Aqueous Silica Suspensions in Presence of Sodium Nitrate and Polyethylene Oxide. J. Rheol., 40, 1191-1210.

ZEIGELBAUR, R.S. ET CARUTHERS, J.M. (1985) Rheological Properties of Polydimethylsiloxane Filled with Fumed Silica: I. Hysteresis Behavior. J. Non-Newt. Fluid Mech., 31, 45-67.

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc.
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

